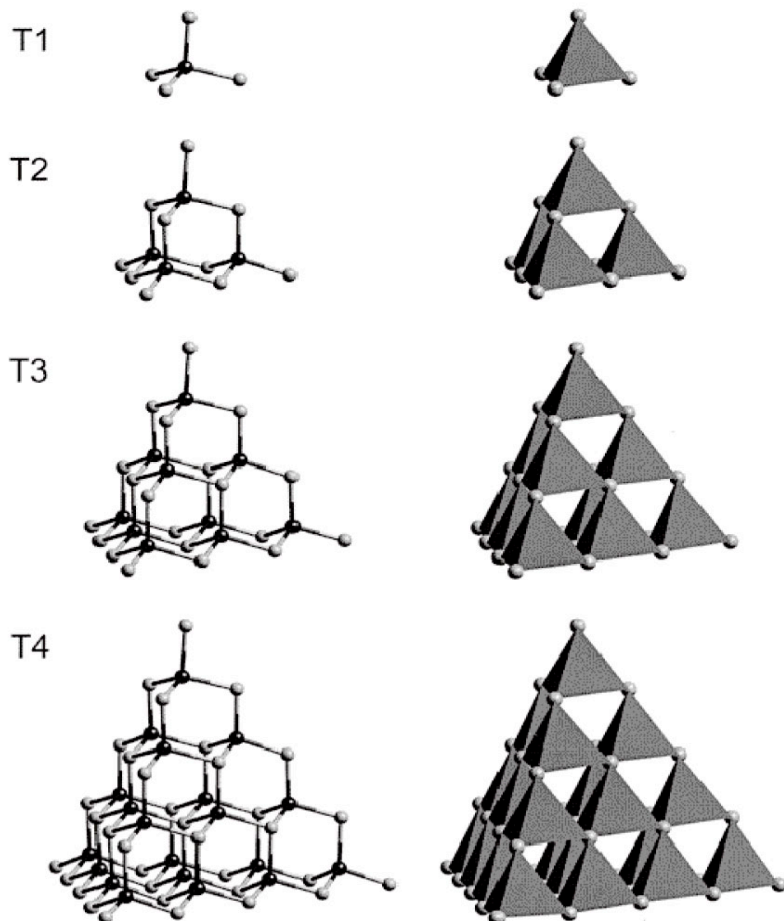


De la molécule à la nanoparticule



Cours-TD

Clusters et agrégats.

Richard Welter

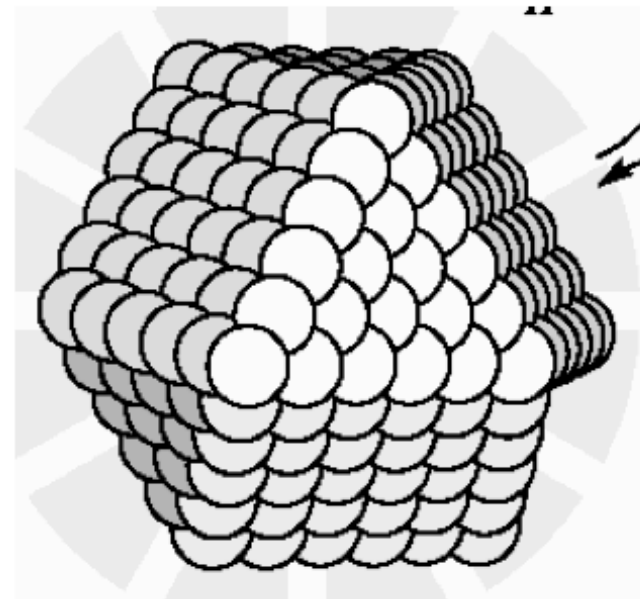
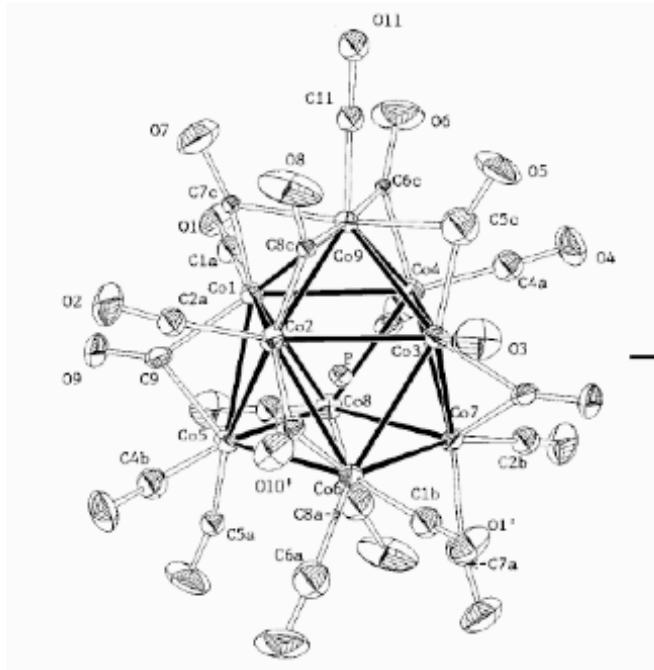
Lab. DECOMET

ILB, Strasbourg

E-mail :

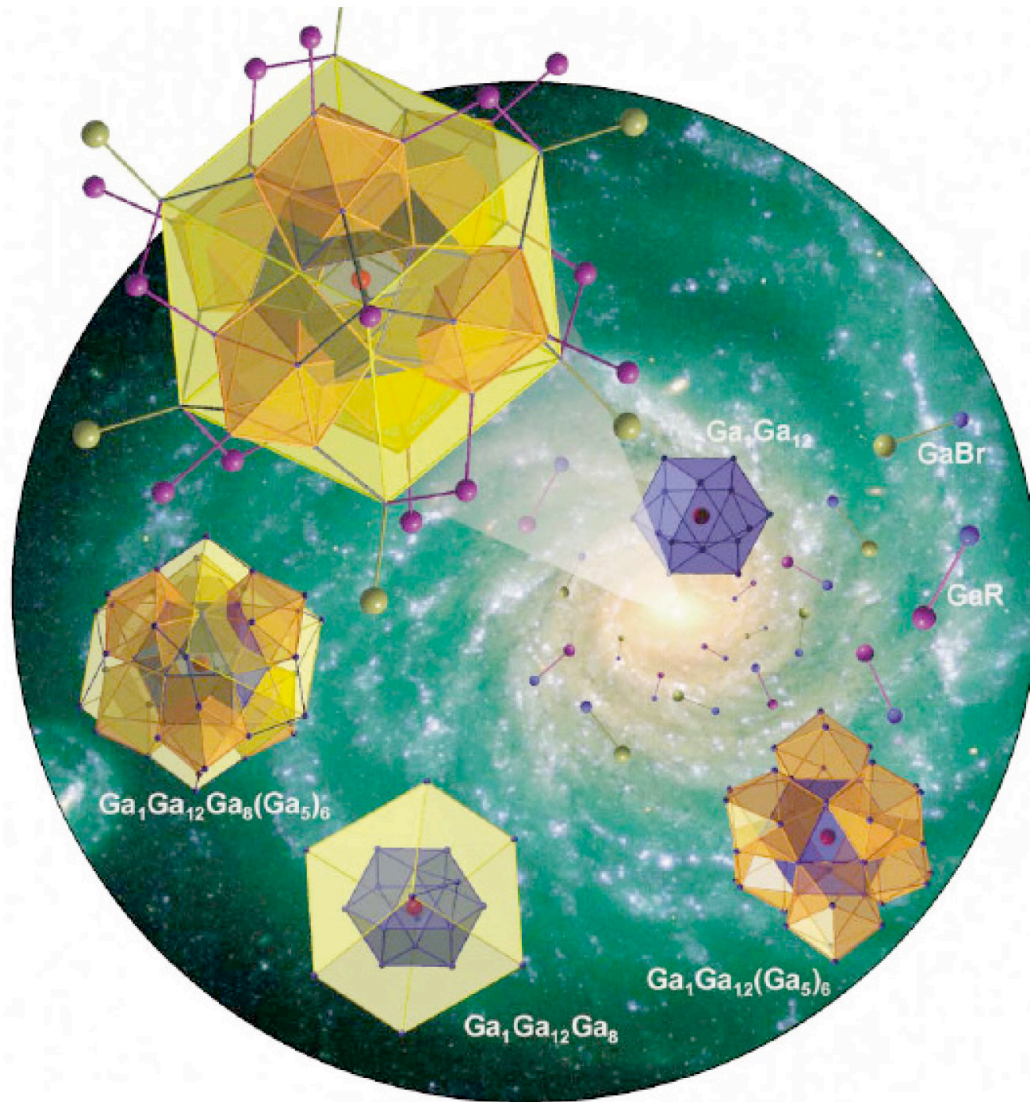
welter@unistra.fr

Nanoparticules métalliques

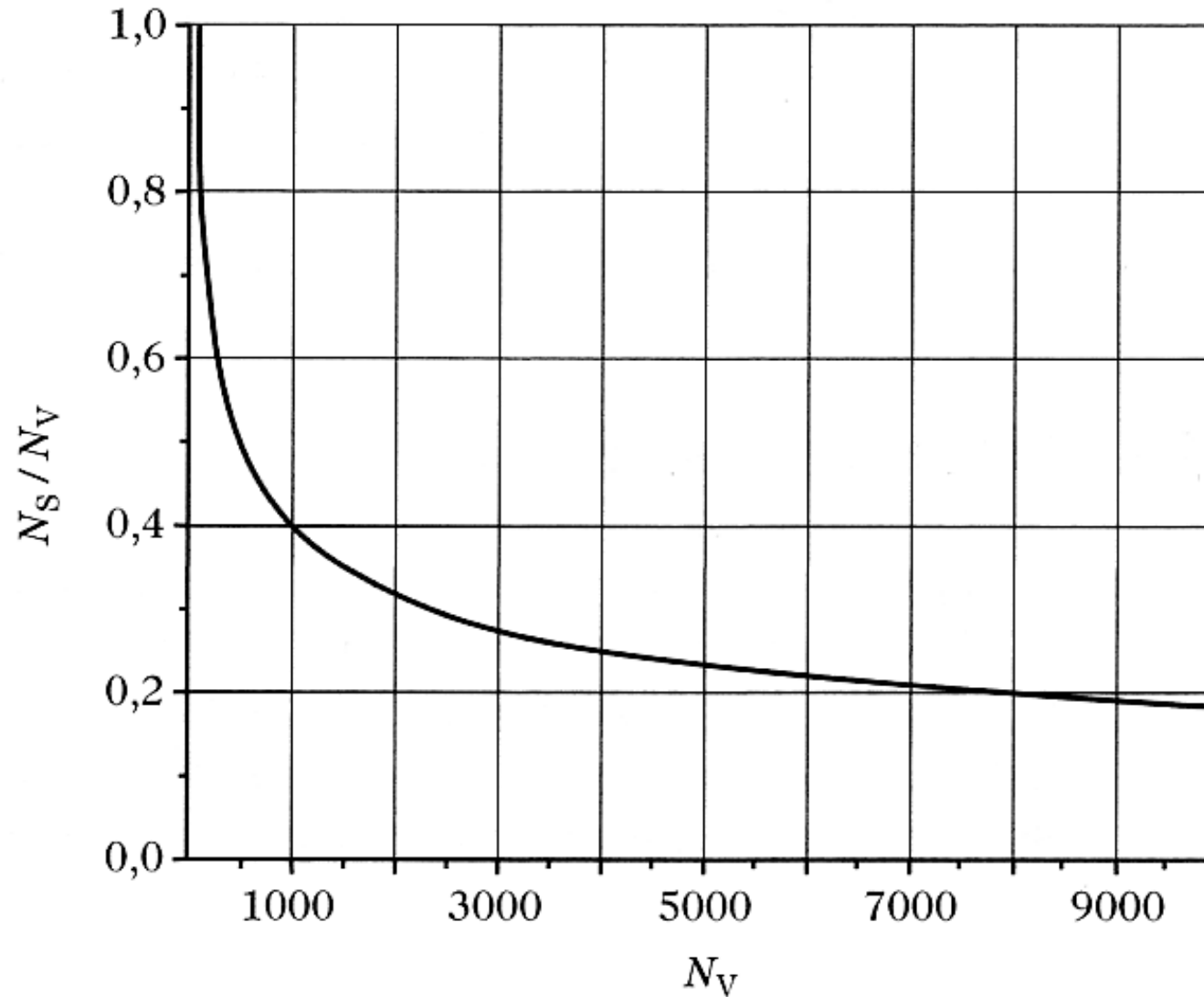


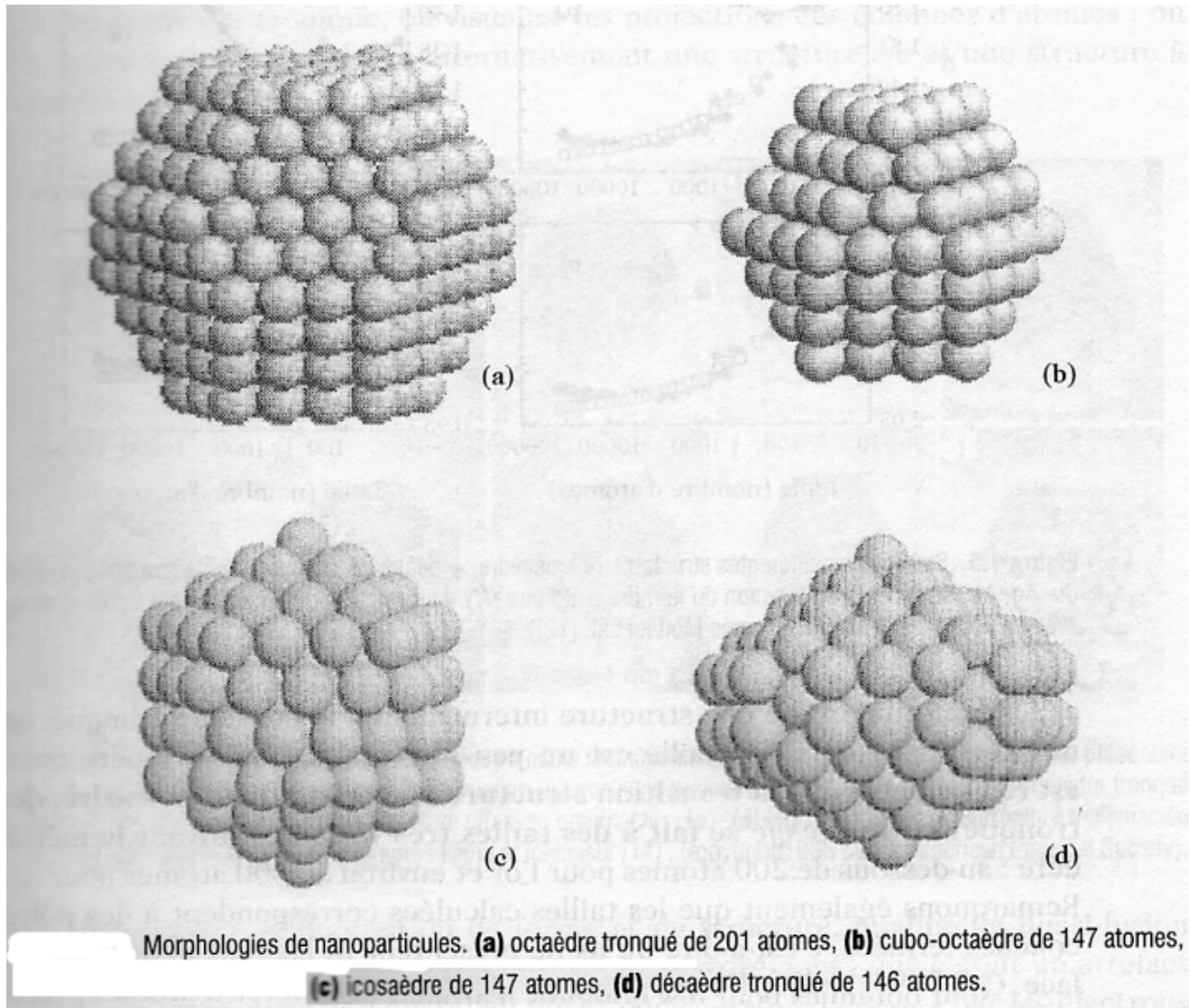
Plan du cours :

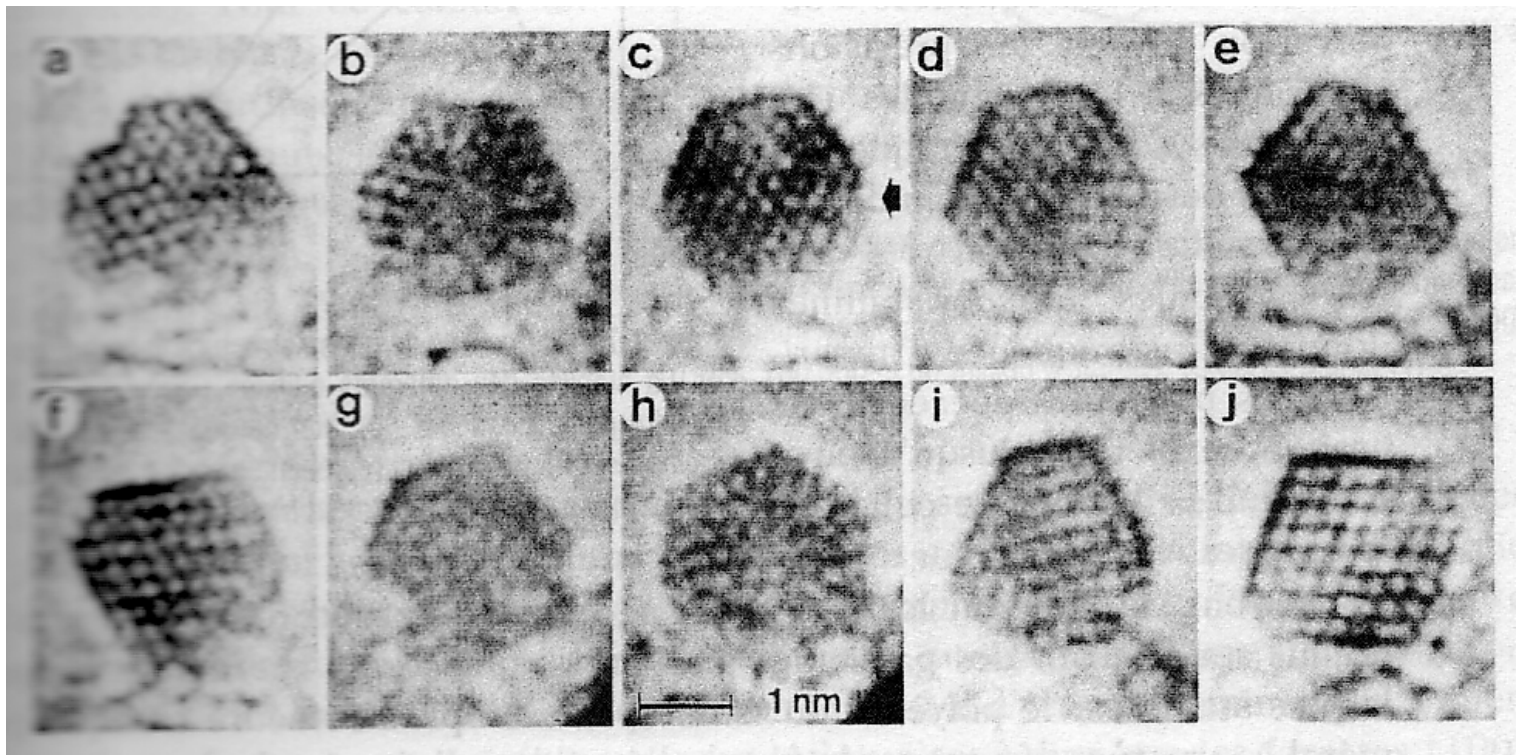
- Rappels sur les propriétés structurales.
- Propriétés magnétiques & électroniques.
 - Corrélations structures-propriétés.
- Exemples d'études d'agrégats : publications spécifiques.



Problème du rapport surface / volume

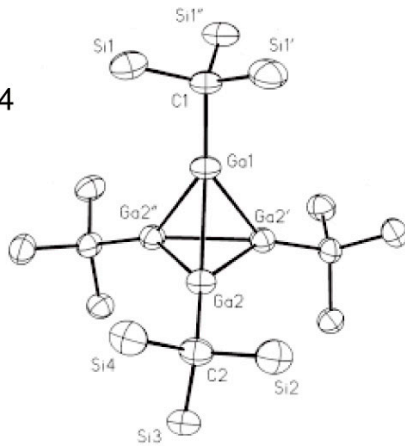




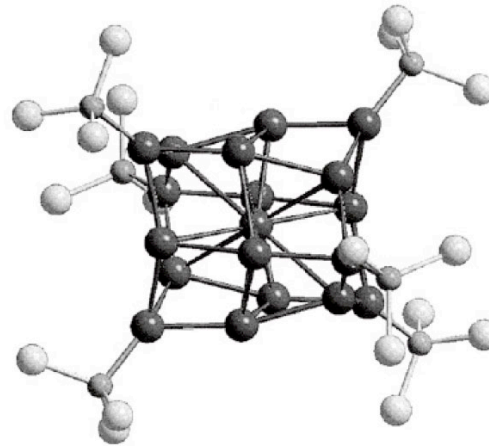


Du complexe métallique à la nanoparticule

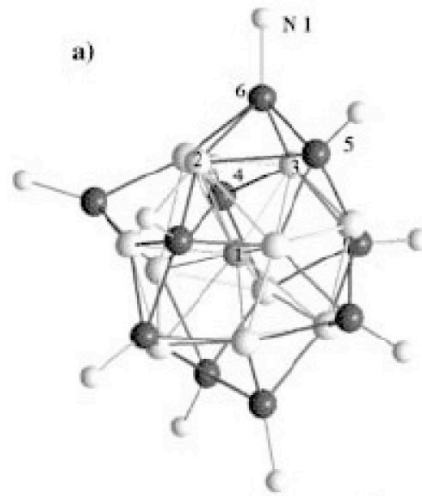
Ga_4



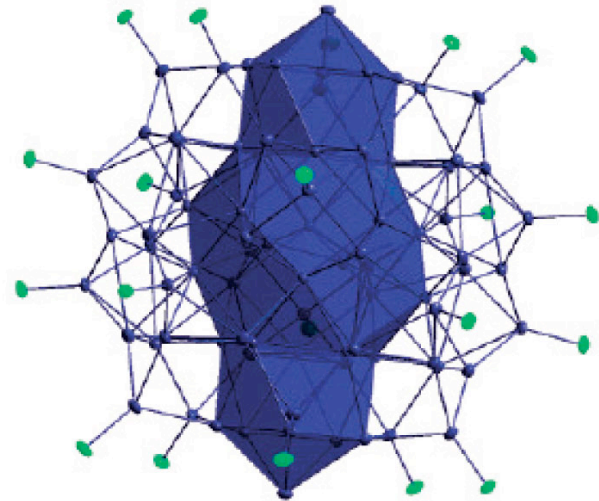
Ga_{19}



Ga_{22}



Ga_{84}



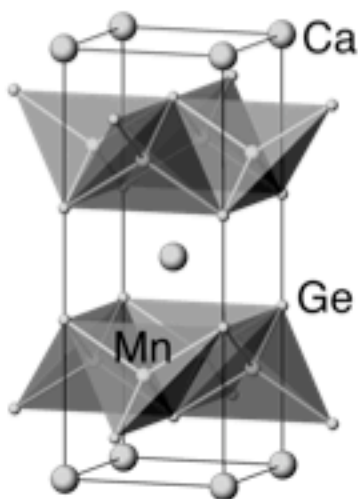
Chimie de coordination - magnétochimie

Composés intermétalliques

(CaMn_2Ge_2)

$T_N = 675 \text{ K}$

R. Welter, *J.MMM.*, **1998**, 187, 278

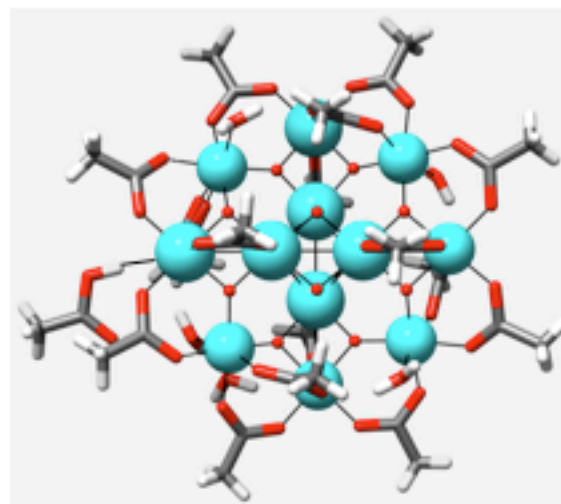


Molécules-aimants type
[$\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}$]

$T_B = 5 \text{ K}$

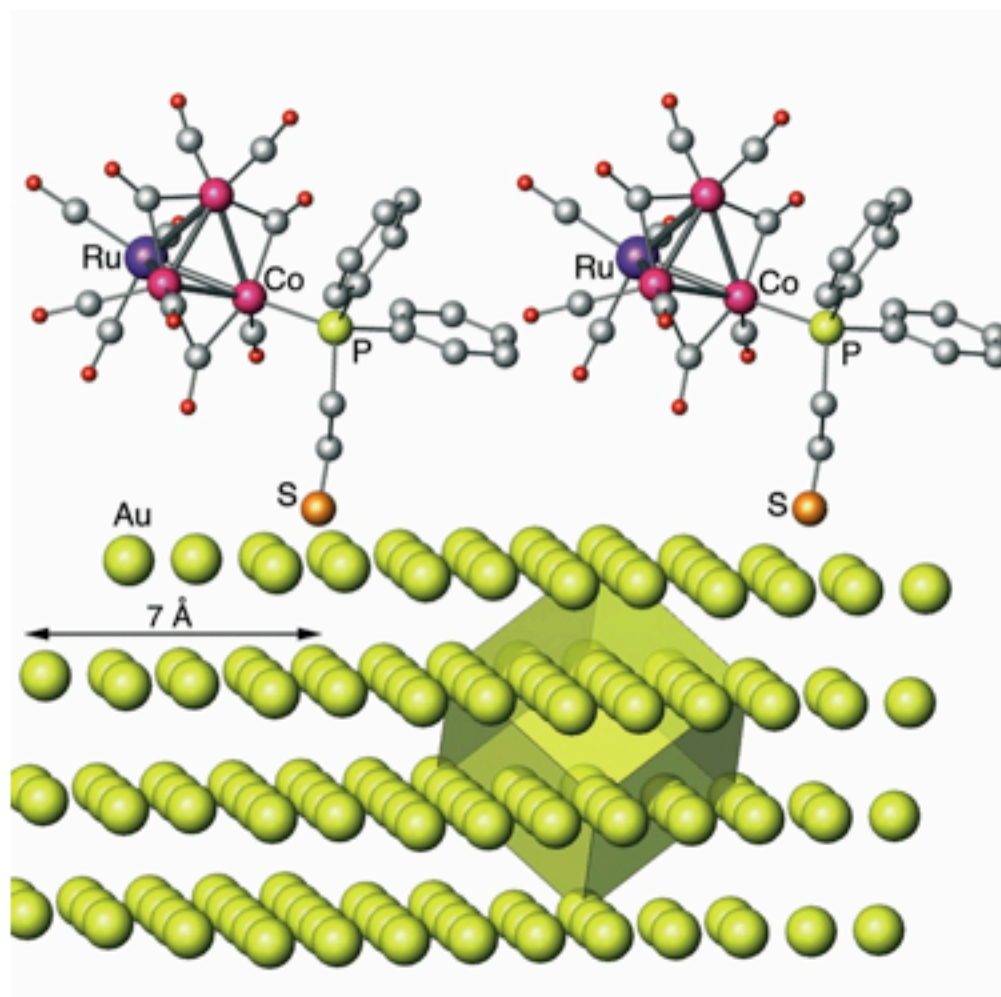
T. Lis, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2042

D. Gatteschi et al, *Nature*, **1993**, 365



Elaboration de nouveaux composés magnétiques à base moléculaire

Greffage chimique sur une surface d'or



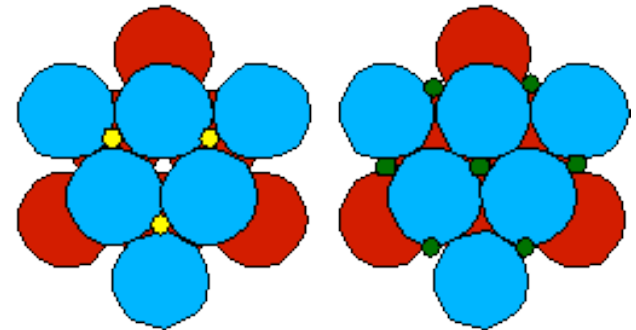
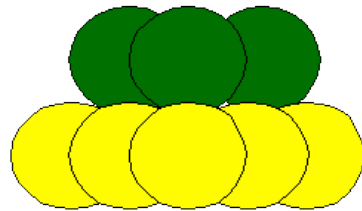
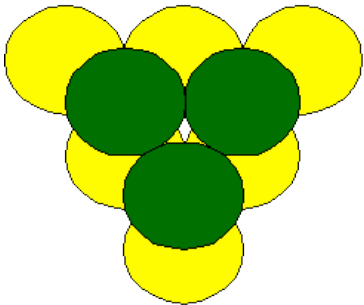
Structure hexagonale compacte

Il n'y a que deux manières d'empiler des sphères de façon compact :

A-B-A-B-A-B...

ou

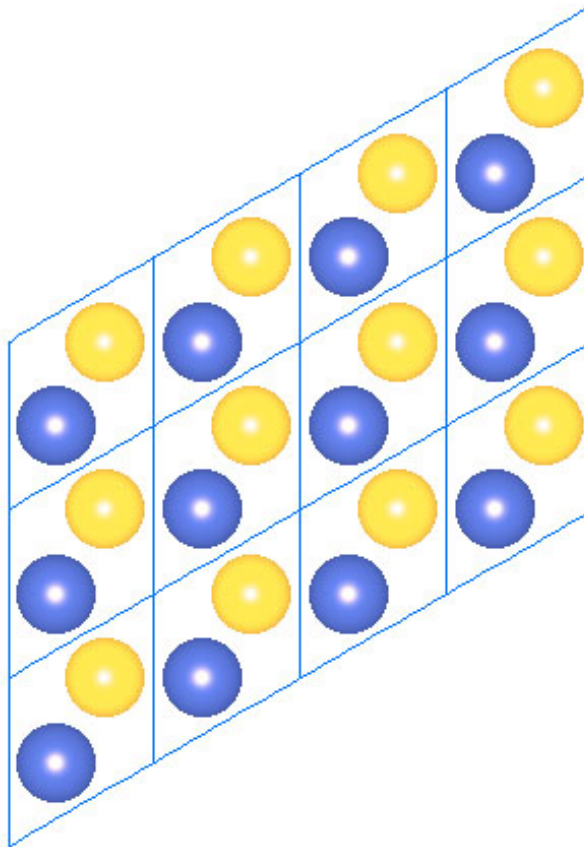
A-B-C-A-B-C



La première correspond à la structure hexagonale compacte, le seconde à la structure cubique faces centrées.

La structure HC est celle des petits alcalino-terreux (Be, Mg) de très nombreux métaux (Sc, Ti, Co, Y, Zr, Ru, Cd, La et Ln, Hf, Re, Os, Tl, etc...) et l'hélium (sous pression !).

Groupe spatial : $P6_3/mmc$



Position des atomes
dans la maille
élémentaire :

1) La bonne

$1/3, 2/3, 1/4$

$2/3, 1/3, 3/4$

2) La moins bonne

$0, 0, 0$

$1/3, 2/3, 1/2$



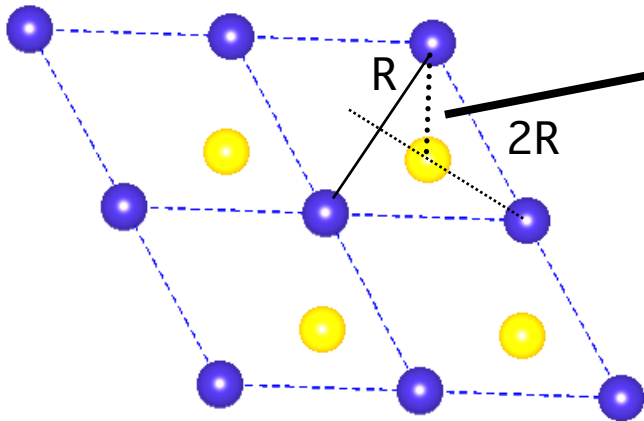
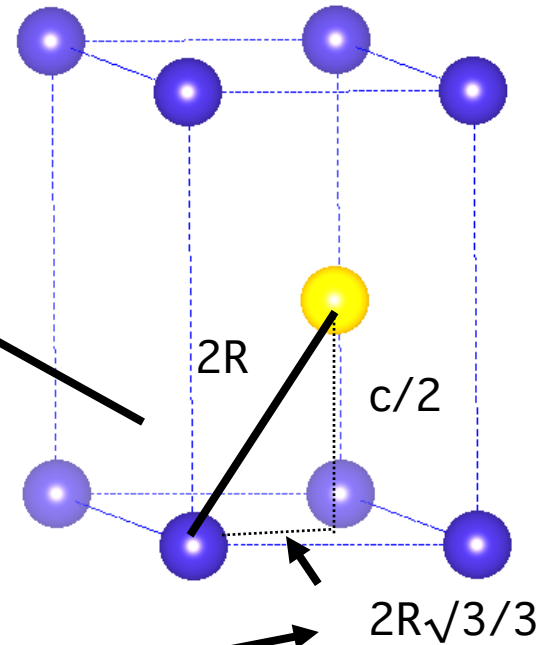
Les grandeurs à déterminer sont :

- Le rapport c/a
- Z (nombre d'atomes par maille)
- La compacité
- La coordinence d'un atome par les autres
- La nature et le nombre des sites vides
- la taille relative des sites vides
- La position des sites dans la maille, surtout dans la bonne
- La connexion des polyèdres (potentiels) de coordination

On verra ensuite quelques exemples de structures dérivant directement de ces empilements compacts.

$$\frac{c^2}{4} + \frac{4R^2 \cdot 3}{9} = 4R^2$$

$$c = 4R \sqrt{\frac{2}{3}}$$



Finalemment puisque

$$a = 2R,$$

$$c/a = 1,633$$



➡ Le rapport $c/a = 1,633$ indique le degré de compacité d'une structure hexagonale.

Exemples :

Mg (1,63) - Zn (1,86) (empilement d'ellipsoïdes)

C (4,09) (empilement non compact)

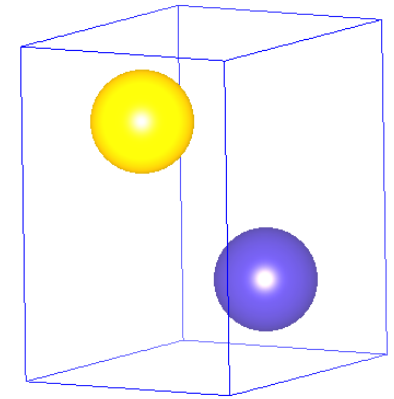
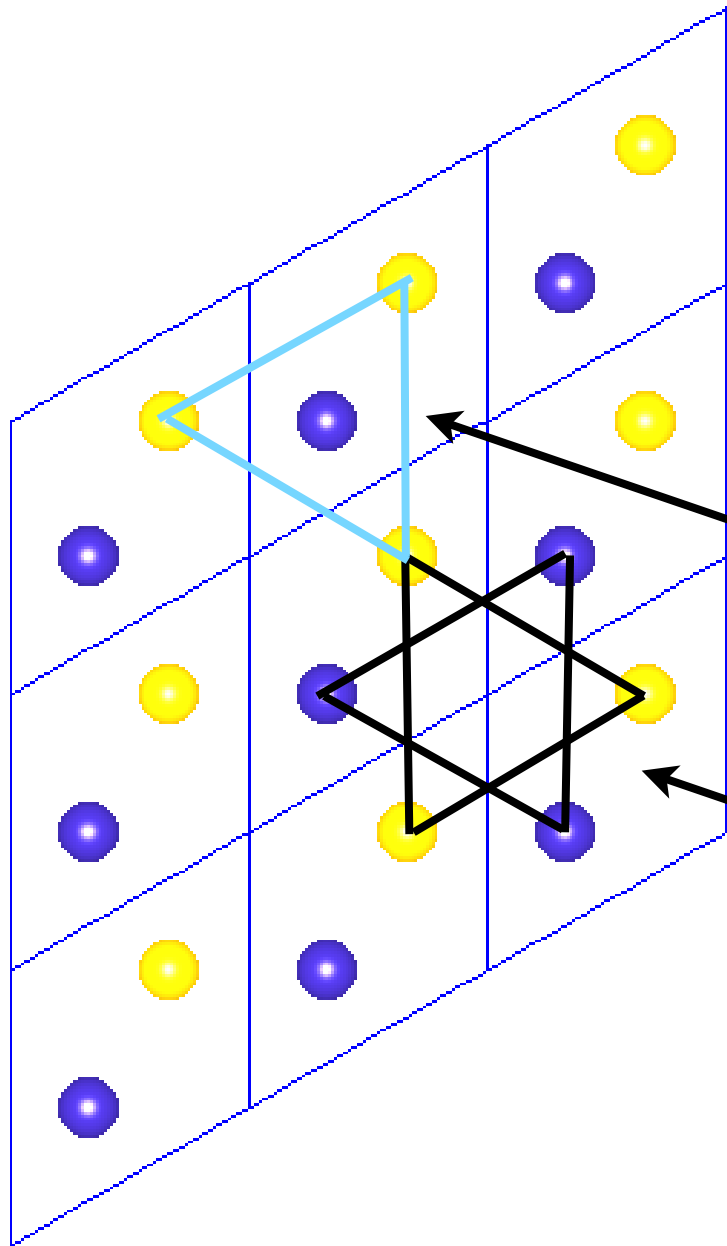
➡ Nombre de motif par maille : $Z = 2$

➡ Compacité :

Définie comme le rapport entre le volume des atomes contenus dans la maille et le volume de la maille ($C = V_{at.}/V_m.$)

$$C = 0,74$$

➡ Coordinence : 12



Site tétraédrique

Site octaédrique

➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres

4 sites tétraédriques et 2 sites octaédriques

➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres

4 sites tétraédriques et 2 sites octaédriques

➡ Leurs positions dans la maille (la bonne) :

Octaèdres : $0,0,0$ et $0,0,1/2$

Tétraèdres :

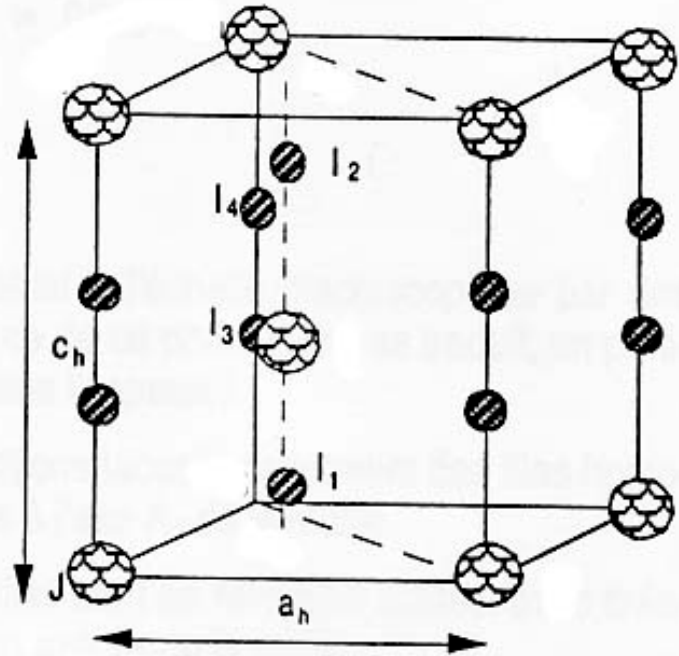
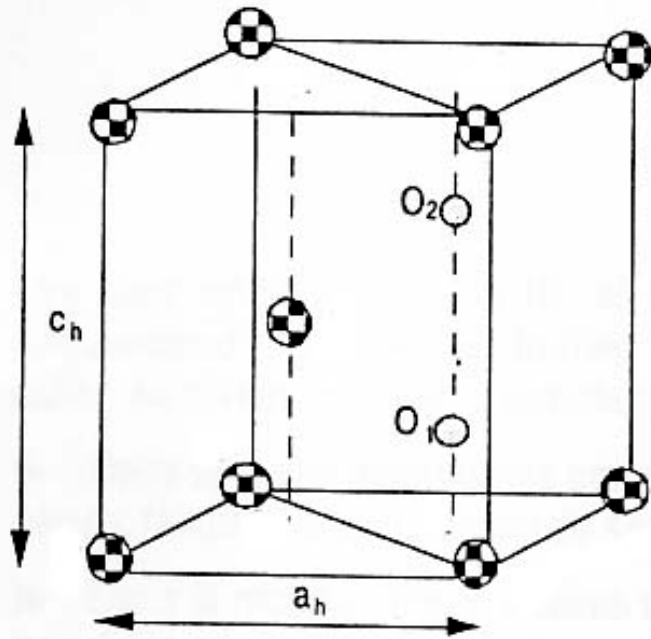
$2/3, 1/3, 1/8$

$2/3, 1/3, 3/8$

$1/3, 2/3, 5/8$

$1/3, 2/3, 7/8$

Trouver les coordonnées dans l'autre maille



➡ Taille des sites tétraédriques et octaédriques :

On fera le calcul dans l'étude de l'empilement CFC

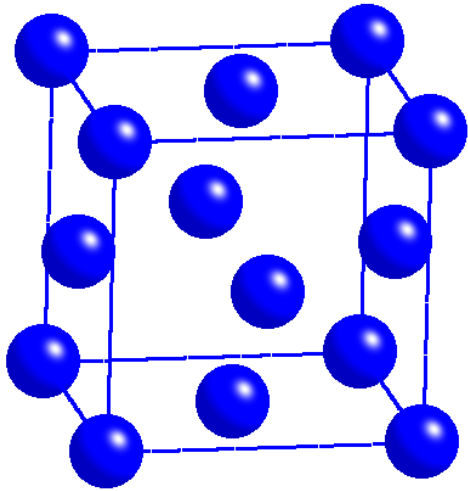
C) Structure cubique faces centrées

C) Structure cubique faces centrées

➡ C'est la structure de quelques alcalino-terreux (Ca, Sr), de l'aluminium, des métaux d tels que : Fe χ , Ni, Cu, Pd, Ag, Yb, Au - du thorium et des gaz rares.

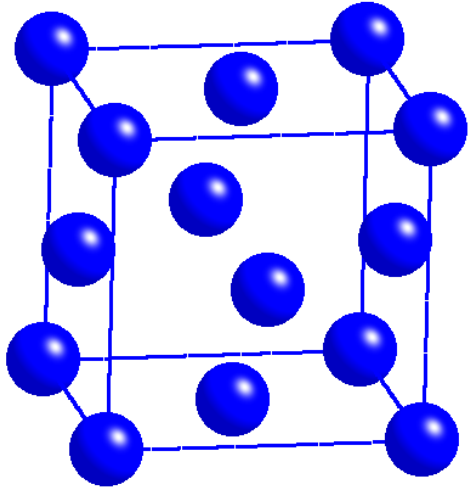
C) Structure cubique faces centrées

➡ C'est la structure de quelques alcalino-terreux (Ca, Sr), de l'aluminium, des métaux d tels que : Fe χ , Ni, Cu, Pd, Ag, Yb, Au - du thorium et des gaz rares.



C) Structure cubique faces centrées

➡ C'est la structure de quelques alcalino-terreux (Ca, Sr), de l'aluminium, des métaux d tels que : Fe χ , Ni, Cu, Pd, Ag, Yb, Au - du thorium et des gaz rares.

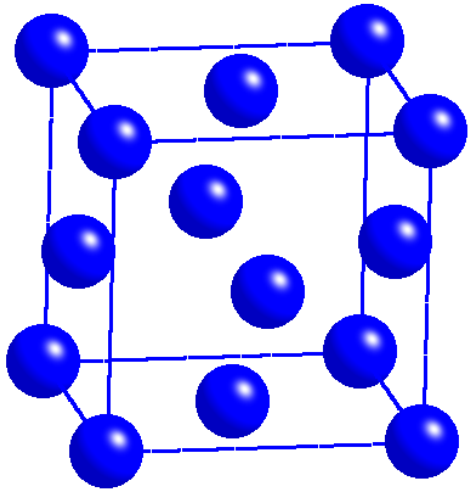


- Correspond à l'empilement de type A-B-C-A-B-C selon la direction [111] d'un cube.
(groupe d'espace Fm3m)
L'atome M est en 0,0,0



C) Structure cubique faces centrées

➡ C'est la structure de quelques alcalino-terreux (Ca, Sr), de l'aluminium, des métaux d tels que : Fe χ , Ni, Cu, Pd, Ag, Yb, Au - du thorium et des gaz rares.



- Correspond à l'empilement de type A-B-C-A-B-C selon la direction [111] d'un cube.
(groupe d'espace Fm3m)
L'atome M est en 0,0,0

➡ $Z = 4$, $a = 2R\sqrt{2}$ et la coordinnence comme la compacité (à calculer) sont les mêmes que dans l'empilement HC (CN = 12; C = 0,74)

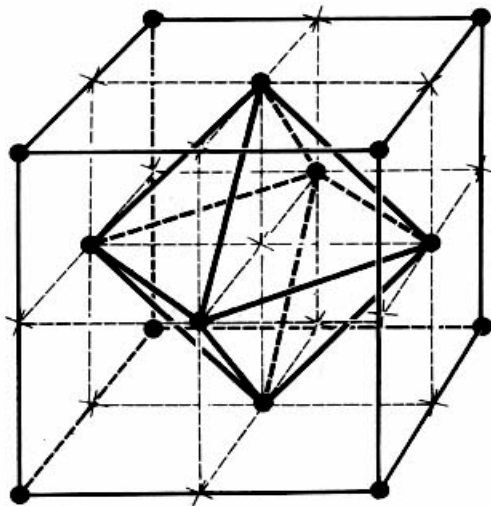
➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres

8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques

➡ Leurs positions dans la maille :

Octaèdres : $1/2, 1/2, 1/2$ et $0, 0, 1/2$ (+ equi.)



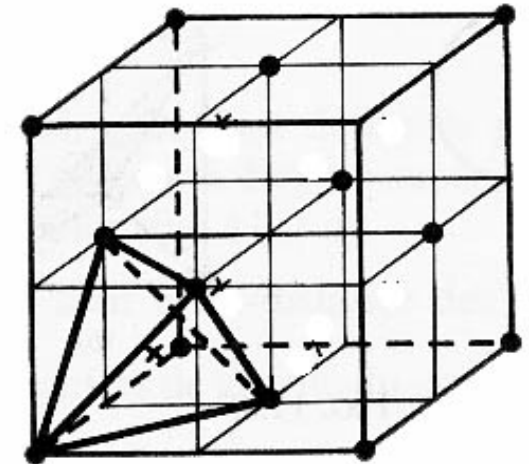
Tétraèdres

$1/4, 1/4, 1/4$ ($3/4$)

$1/4, 3/4, 1/4$ ($3/4$)

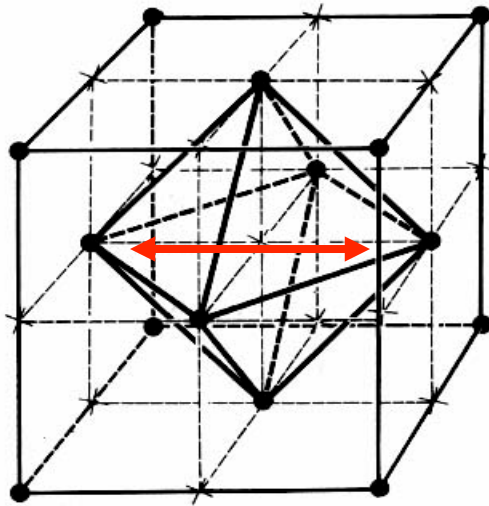
$3/4, 1/4, 1/4$ ($3/4$)

$3/4, 3/4, 1/4$ ($3/4$)



- Calcul de la taille des sites octaédriques et tétraédriques

R est le rayon de l'atome de l'empilement, r est le rayon d'un atome hypothétique qui pourrait s'insérer dans le site sans déformer le réseau.



Site octa

$2(R + r) = a = 2R\sqrt{2}$ d'où il découle :

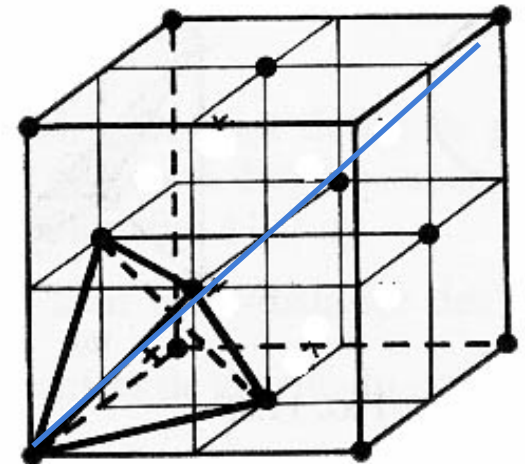
$$\frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \cong 0,414$$

Site tétra

$R + r = 1/4$ de la grande diagonale

$= 1/4(a \sqrt{3}) = 1/2(R\sqrt{2}\sqrt{3})$ d'où il vient :

$$\frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 \cong 0,225$$



Les deux systèmes CFC et HC se différencient ainsi à l'échelle macroscopique par des séquences d'empilement différentes : la conséquence de ce phénomène se traduit, en particulier, au niveau de la répartition des sites octaédriques et tétraédrique dans l'espace :

- Dans la maille hexagonale compacte, les positions lacunaires forment des files homogènes, tantôt de sites O, tantôt de sites T, parallèles à l'axe 6.
- Dans la maille cubique à faces centrées, les files sont en revanche mixtes, avec création d'une séquence ...TOTTOT... parallèlement à un axe 3 de la maille.

Ces deux systèmes sont toutefois très proches au point de vue de leurs propriétés générales.

Bilan

Systeme	CFC	HC
Empilement	ABCABC..	ABAB..
Z	4	2
Coordinnence	12	12
Compacité	0,74	0,74
Sites octa	4	2
Sites tétra	8	4

Taille des sites :

$$\text{Octa} : r/R = 0,414$$

$$\text{Tétra} : r/R = 0,225$$

III - Empilements non compacts

1) Structure cubique centrée

III - Empilements non compacts

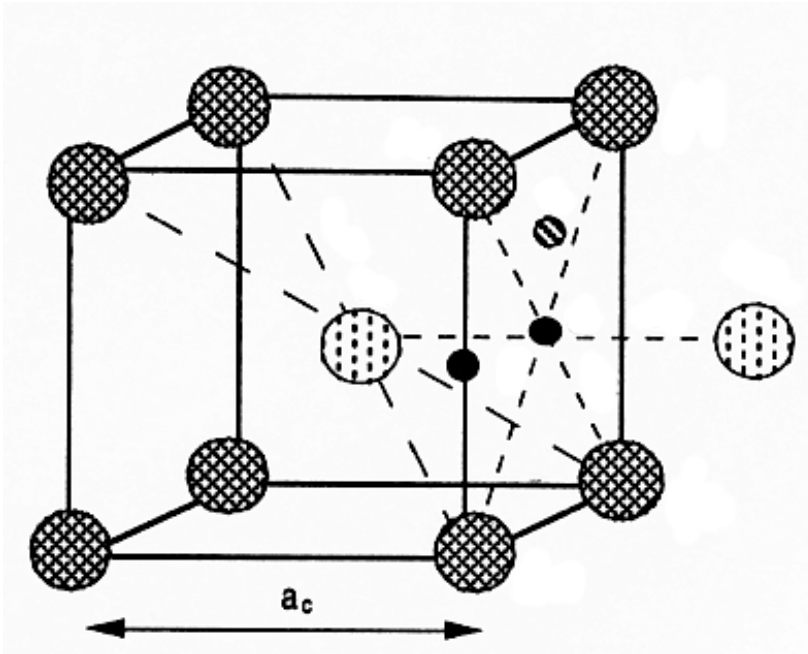
1) Structure cubique centrée

➡ C'est la structure de tous les alcalins, du baryum et des métaux d tels que : V, Cr, Fe(α et δ), Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt.

III - Empilements non compacts

1) Structure cubique centrée

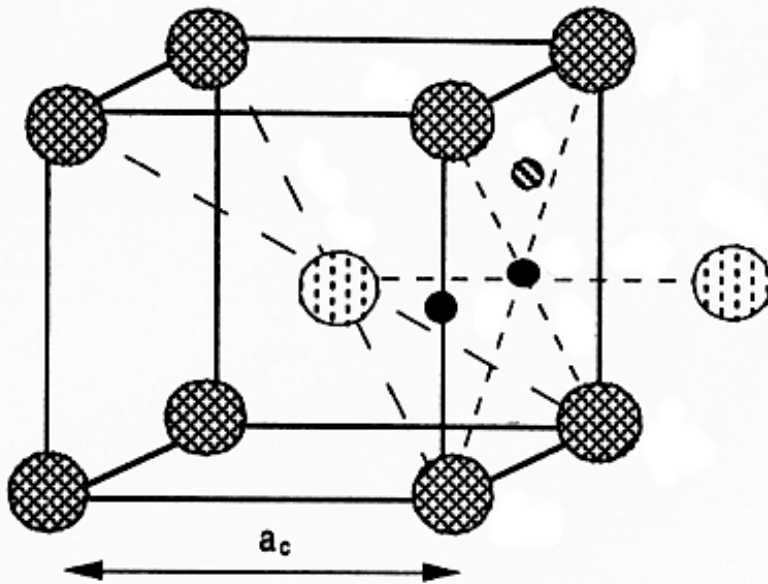
➡ C'est la structure de tous les alcalins, du baryum et des métaux d tels que : V, Cr, Fe(α et δ), Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt.



III - Empilements non compacts

1) Structure cubique centrée

➡ C'est la structure de tous les alcalins, du baryum et des métaux d tels que : V, Cr, Fe(α et δ), Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt.



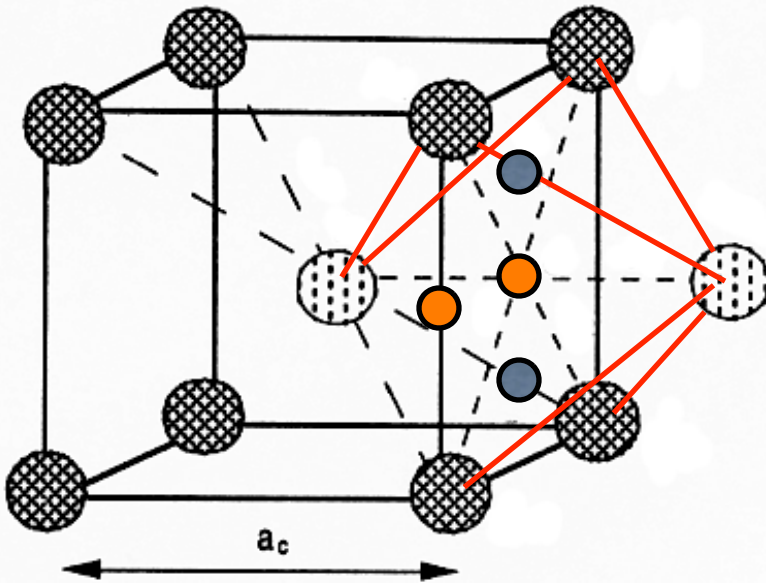
- Correspond à un empilement non compact de type A'-B'-A'-B'-... selon la direction [100] d'un cube. (groupe d'espace $Im\bar{3}m$)

L'atome M est en 0,0,0

III - Empilements non compacts

1) Structure cubique centrée

➤ C'est la structure de tous les alcalins, du baryum et des métaux d tels que : V, Cr, Fe(α et δ), Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt.

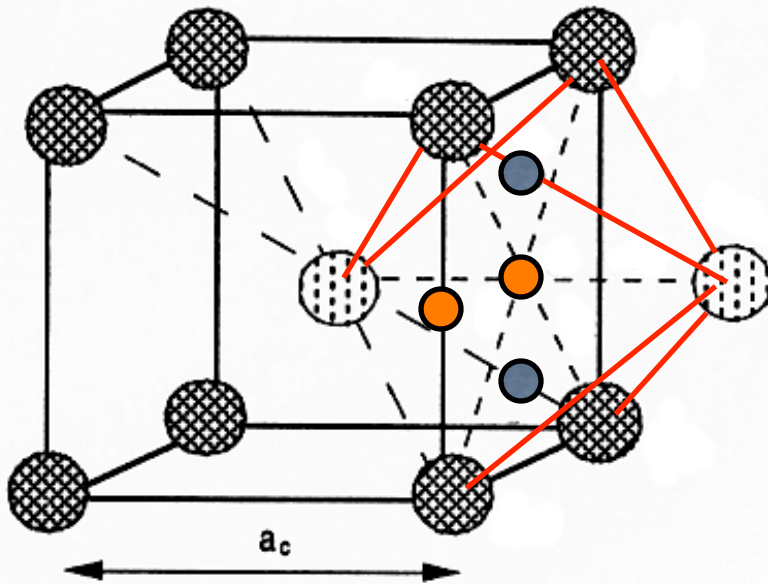


- Correspond à un empilement non compact de type A'-B'-A'-B'-... selon la direction [100] d'un cube. (groupe d'espace $Im\bar{3}m$)
L'atome M est en 0,0,0

III - Empilements non compacts

1) Structure cubique centrée

➡ C'est la structure de tous les alcalins, du baryum et des métaux d tels que : V, Cr, Fe(α et δ), Nb, Mo, Ta, Eu, W, Pt.



- Correspond à un empilement non compact de type A'-B'-A'-B'-... selon la direction [100] d'un cube. (groupe d'espace $Im-3m$)
L'atome M est en 0,0,0

➡ $Z = 2$, $a = 4R\sqrt{3}/3$, la coordinnence vaut : $CN = 8$ et la compacité (à calculer) est de 68%.

➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres déformés

12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques

NB : la coordinence réelle est :

[2+2] pour le site tétra et [2+4] pour le site octa

➡ Deux types de sites vides :

Octaèdres et tétraèdres déformés

12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques

NB : la coordinence réelle est :

[2+2] pour le site tétra et [2+4] pour le site octa

➡ Leurs positions dans la maille :

Octaèdres : $0,0,1/2$ et $1/2,1/2, 0$

Tétraèdres :

$1/2, 0, 1/4$

$1/2, 0, 3/4$

+ tous les équivalents par symétrie cubique

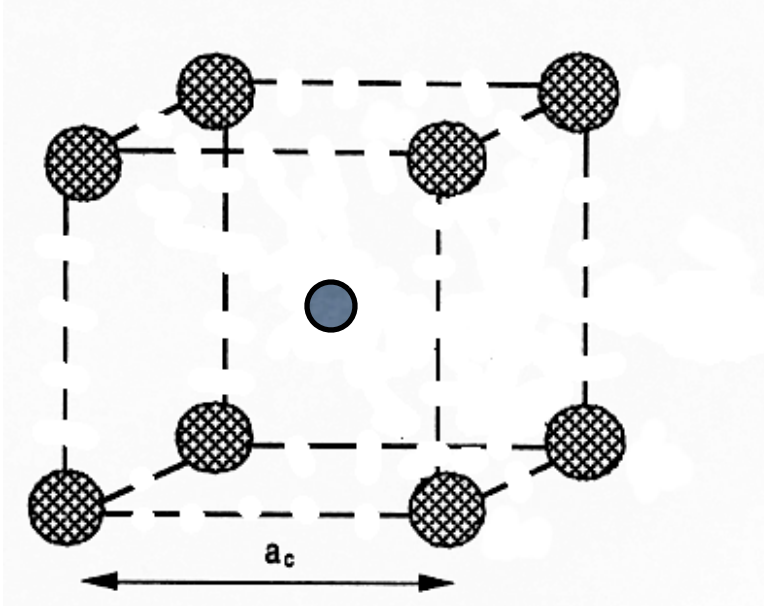
2) Structure cubique simple

2) Structure cubique simple

➡ Il n'existe à priori qu'un seul élément qui cristalliserai dans cette structure : le Polonium sous pression. La structure d'autres éléments dérive de cette structure, avec un nombre de motif par maille supérieur à 1. Exemple : $O\alpha$ ($Z=8$), $Mn\beta$ ($Z=20$)

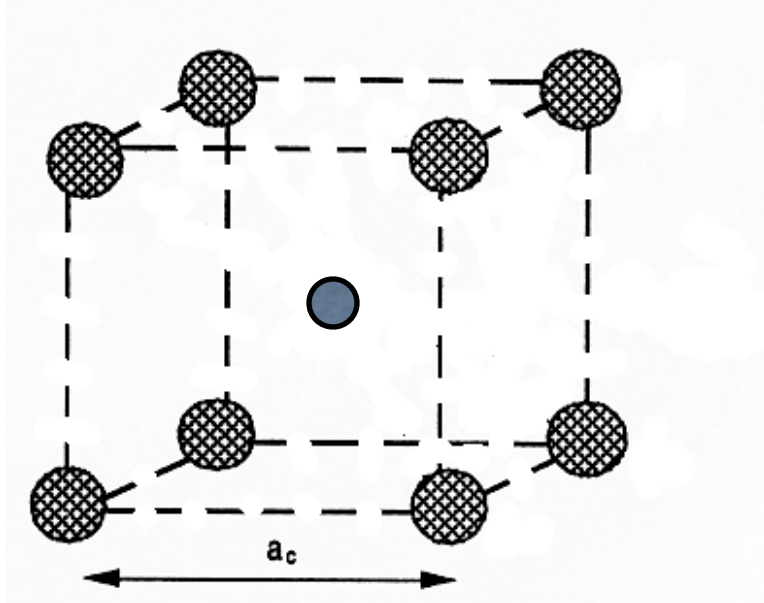
2) Structure cubique simple

➡ Il n'existe à priori qu'un seul élément qui cristalliserai dans cette structure : le Polonium sous pression. La structure d'autres éléments dérive de cette structure, avec un nombre de motif par maille supérieur à 1. Exemple : $O\alpha$ ($Z=8$), $Mn\beta$ ($Z=20$)



2) Structure cubique simple

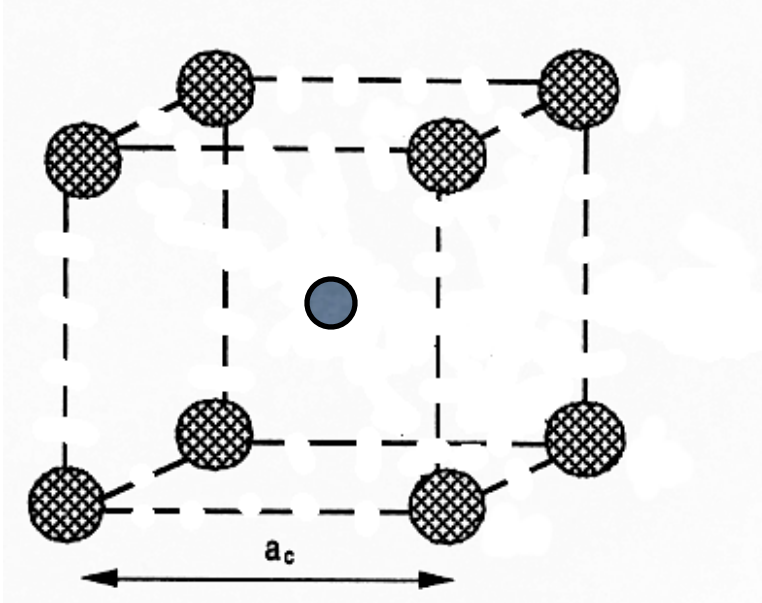
➡ Il n'existe à priori qu'un seul élément qui cristalliserai dans cette structure : le Polonium sous pression. La structure d'autres éléments dérive de cette structure, avec un nombre de motif par maille supérieur à 1. Exemple : $O\alpha$ ($Z=8$), $Mn\beta$ ($Z=20$)



- Correspond à un empilement non compact de type A''-A''-A''-... selon la direction $[100]$ d'un cube.
(groupe d'espace $Pm-3m$)
L'atome M est en $0,0,0$

2) Structure cubique simple

➡ Il n'existe à priori qu'un seul élément qui cristalliserai dans cette structure : le Polonium sous pression. La structure d'autres éléments dérive de cette structure, avec un nombre de motif par maille supérieur à 1. Exemple : $O\alpha$ ($Z=8$), $Mn\beta$ ($Z=20$)



- Correspond à un empilement non compact de type A''-A''-A''-... selon la direction $[100]$ d'un cube.
(groupe d'espace $Pm-3m$)
L'atome M est en $0,0,0$

➡ $Z = 1$, $a = 2R$, la coordinnence vaut : $CN = 6$ et la compacité (à calculer) est de 51%.

➡ Un type de site vide :

Le site cubique (1 par maille)

Taille du site :

$$(R+r) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{d'où}$$

➡ Un type de site vide :

Le site cubique (1 par maille)

Taille du site :

$$(R+r) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{d'où}$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

➡ Un type de site vide :

Le site cubique (1 par maille)

Taille du site :

$$(R+r) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{d'où}$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

3) Structure diamant

➡ Un type de site vide :

Le site cubique (1 par maille)

Taille du site :

$$(R+r) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{d'où}$$

$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

3) Structure diamant

➡ Le diamant est la variété cubique du carbone; Il est obtenu à haute pression et à T élevée. La structure de type diamant est aussi celle du silicium et du germanium. Groupe d'espace : F d-3m, l'atome de carbone étant en 0,0,0 (Z=8)

➡ Un type de site vide :

Le site cubique (1 par maille)

Taille du site :

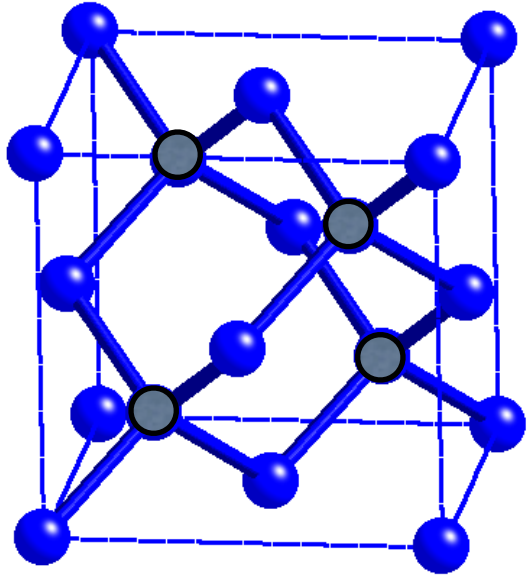
$$(R+r) = a\sqrt{3}/2 \quad \text{d'où}$$

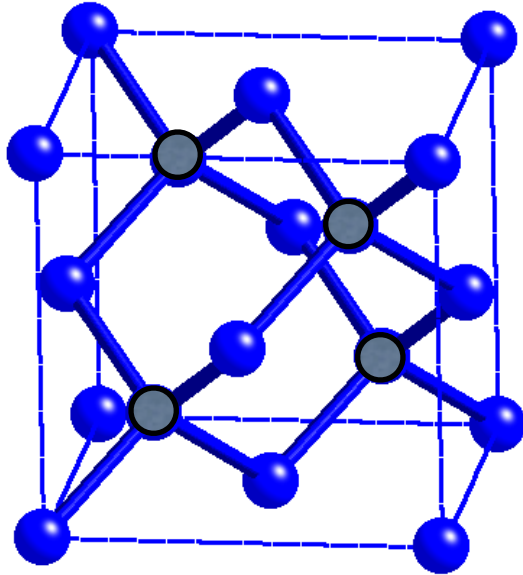
$$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

3) Structure diamant

➡ Le diamant est la variété cubique du carbone; Il est obtenu à haute pression et à T élevée. La structure de type diamant est aussi celle du silicium et du germanium. Groupe d'espace : **F d-3m, l'atome de carbone étant en 0,0,0 (Z=8)**

Description : une maille de type CFC dont la moitié des sites tétraédriques (correctement répartie dans l'espace) est remplie par d'autres atomes de carbone. Il ne peut pas s'agir d'un empilement compact puisque $r/R = 1$.





- Les atomes de carbone sont tangents le long de la diagonale du cube :

$$2R = a\sqrt{3}/4$$

d'où

$$a = 8R\sqrt{3}/3$$

La compacité est (à calculer):

0,34

➡ La coordinence est la même pour tous les atomes :

$$CN = 4$$

- Les atomes de carbone sont tangents le long de la diagonale du cube :

$$2R = a\sqrt{3}/4$$

d'où

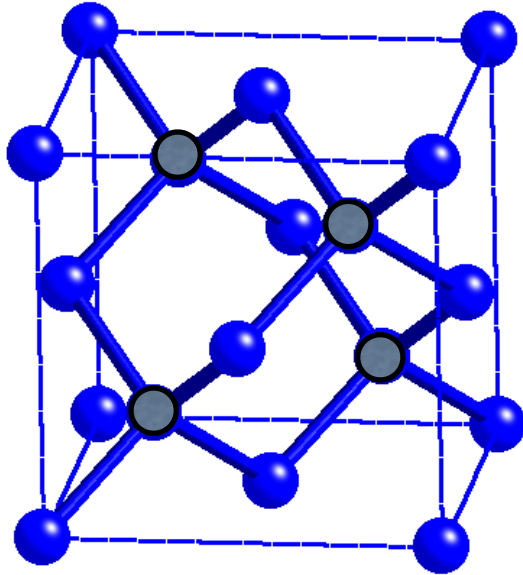
$$a = 8R\sqrt{3}/3$$

La compacité est (à calculer):

0,34

➡ La coordinnence est la même pour tous les atomes :

$$CN = 4$$



STRUCTURE	COORDINENCE	COMPACITÉ
CFC	12	0,74
HC	12	0,74
CC	8	0,68
CS	6	0,52
Diamant	4	0,34

- Les atomes de carbone sont tangents le long de la diagonale du cube :

$$2R = a\sqrt{3}/4$$

d'où

$$a = 8R\sqrt{3}/3$$

La compacité est (à calculer):

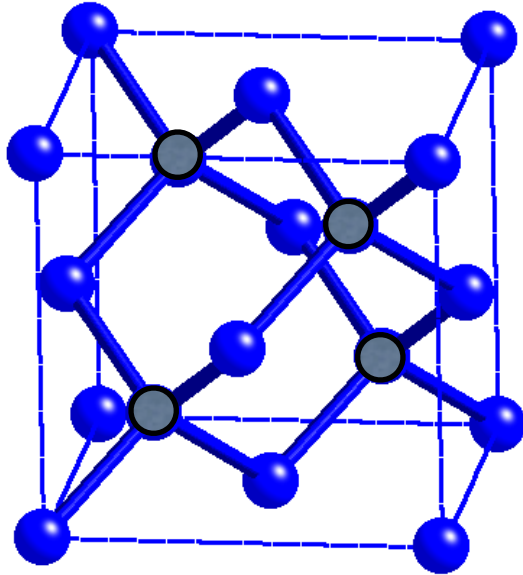
0,34

➡ La coordinnence est la même pour tous les atomes :

$$CN = 4$$

NB :

La coordinnence évolue dans le même sens que la compacité ; c'est une propriété générale des structures cristallines.



STRUCTURE	COORDINENCE	COMPACITÉ
CFC	12	0,74
HC	12	0,74
CC	8	0,68
CS	6	0,52
Diamant	4	0,34

4) La structure graphite

4) La structure graphite

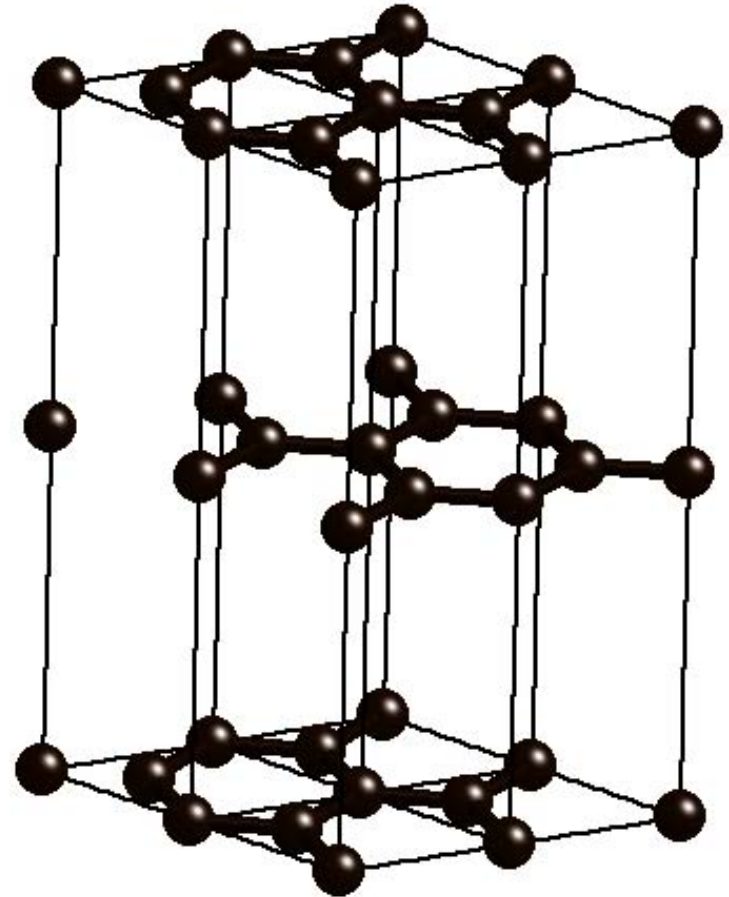
➤ Le graphite est la variété hexagonale du carbone ; Son domaine de stabilité est très étendu (le point triple S-L-V du diagramme de Clapeyron se situe au alentour de 4100 K à 125 kbar).

Groupe d'espace : $P6_3/m$, les atome de carbone étant en $(0,0,1/4)$, $(1/3,2/3,1/4)$.

4) La structure graphite

➤ Le graphite est la variété hexagonale du carbone ; Son domaine de stabilité est très étendu (le point triple S-L-V du diagramme de Clapeyron se situe au alentour de 4100 K à 125 kbar).

Groupe d'espace : $P6_3/m$, les atome de carbone étant en $(0,0,1/4)$, $(1/3,2/3,1/4)$.



4) La structure graphite

➤ Le graphite est la variété hexagonale du carbone ; Son domaine de stabilité est très étendu (le point triple S-L-V du diagramme de Clapeyron se situe au alentour de 4100 K à 125 kbar).

Groupe d'espace : $P6_3/m$, les atome de carbone étant en $(0,0,1/4)$, $(1/3,2/3,1/4)$.

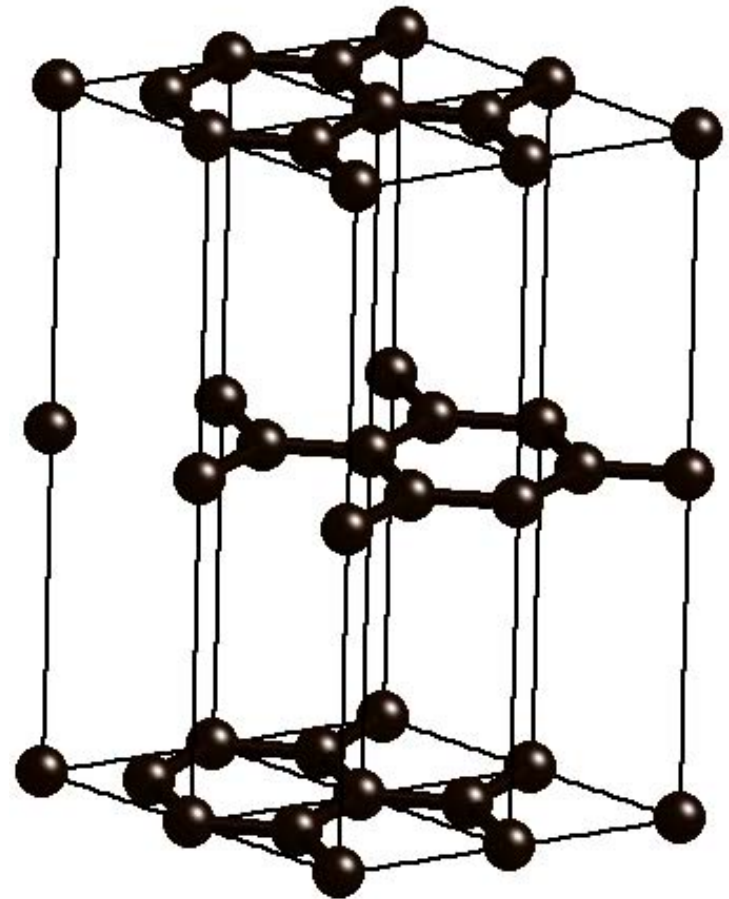
NB :

1) Chaque atome de carbone est associé à 3 voisins coplanaires (angle C-C-C de 120° , hybridation sp^2). Les liaisons dans le plan sont très fortes.

2) Les liaisons C-C entre plans sont de type Van der Waals :

* possibilité de clivage et utilisation comme lubrifiant.

* Certains éléments ou molécules de type base de Lewis peuvent se fixer entre les couches pour former ainsi des composés d'insertion.



☛ Quelques autres règles simples pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r , occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

➡ Quelques autres règles simples pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r, occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1$$

Site cubique

➡ Quelques autres règles simples pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r, occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1$$

Site cubique

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1$$

Site octaédrique

➡ Quelques autres règles simples pour l'édification des édifices cristallins :

Règle 1 : Le réseau d'accueil sera toujours constitué par les ions les plus gros (il s'agit en général des anions B); leur rayon sera désigné par le symbole R.

Règle 2 : Les ions les plus petits (donc généralement les cations A), de rayon r, occuperont les sites cristallographiques du réseau d'accueil, en tenant compte de leur aptitude à être en contact avec les atomes de rayon R. Le type site vide du réseau d'accueil occupé par le cation va obéir aux inégalités suivantes :

$$\sqrt{3} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq 1$$

Site cubique

$$\sqrt{2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{3} - 1$$

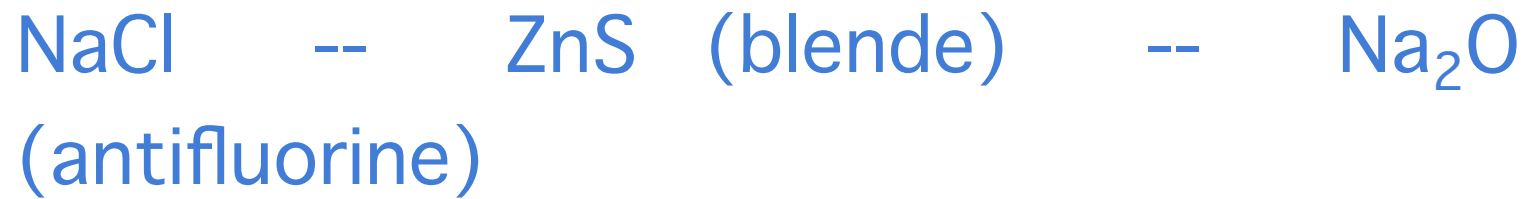
Site octaédrique

$$\sqrt{3/2} - 1 \leq \frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1$$

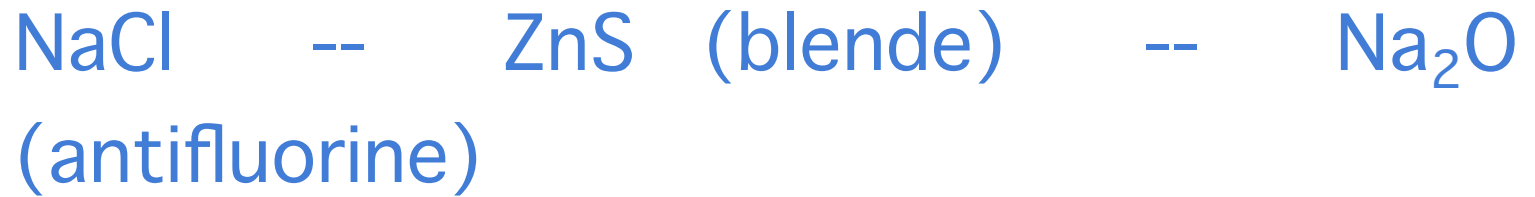
Site tétraédrique

➡ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées

➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées



➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées

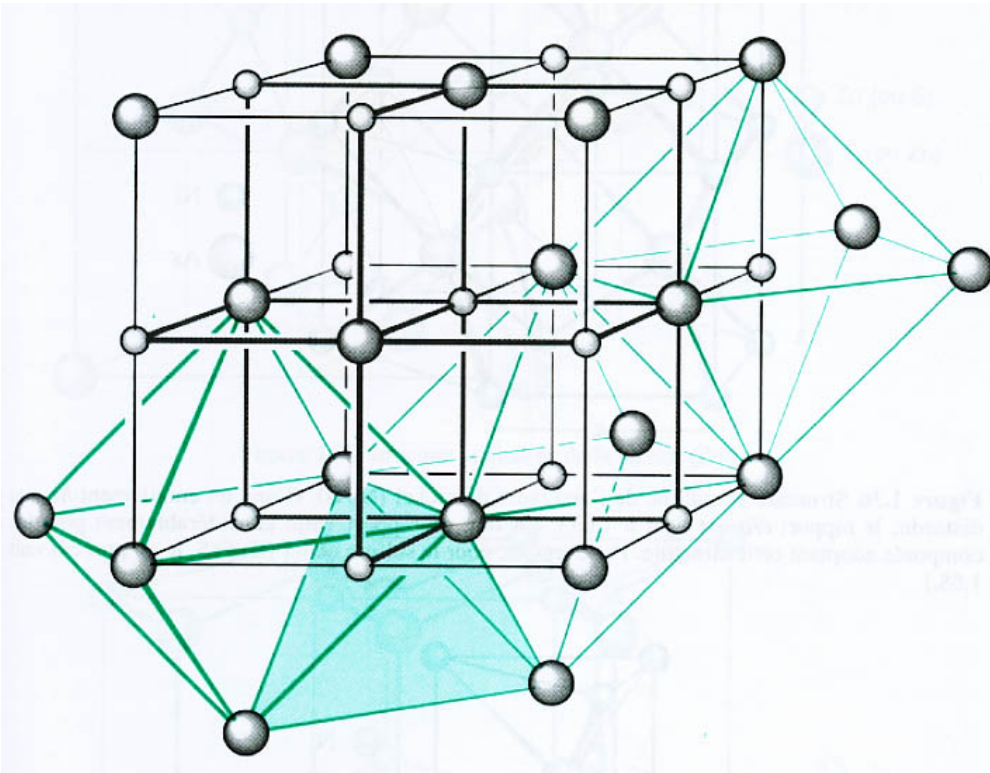


1) NaCl (Fm3m)

➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées

NaCl -- ZnS (blende) -- Na₂O
(antifluorine)

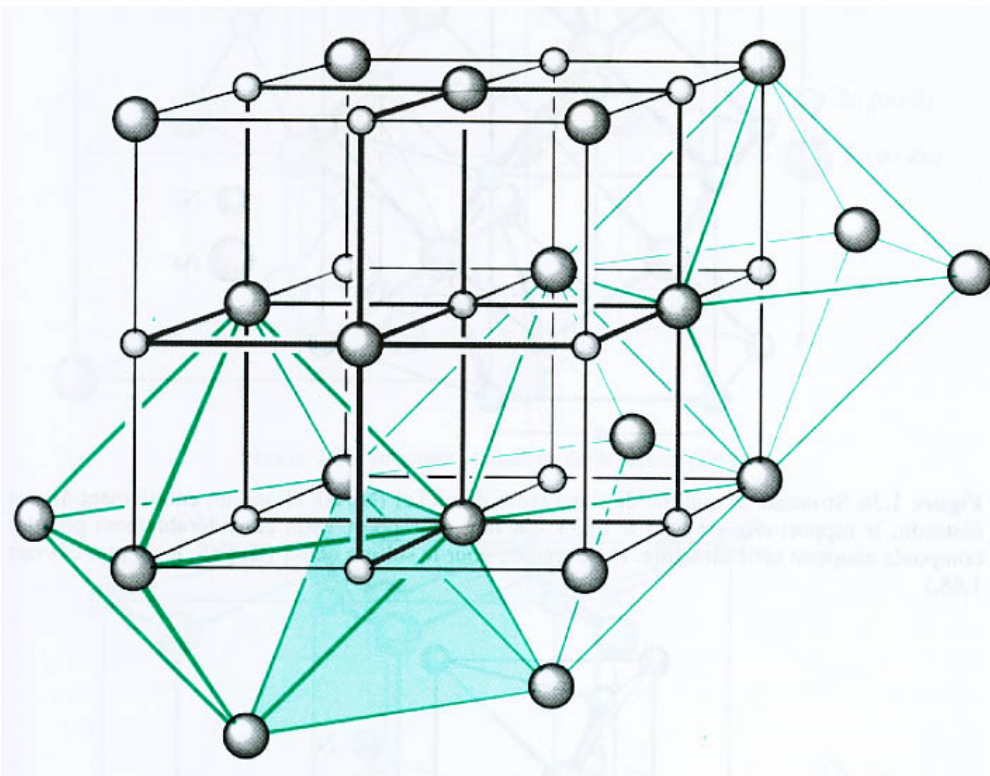
1) NaCl (Fm3m)



➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement cubique faces centrées

NaCl -- ZnS (blende) -- Na₂O
(antifluorine)

1) NaCl (Fm3m)



Rapport $r/R = 0,69$

Exemples de composés :

MgO (4,213 Å)

MnO (4,445 Å)

NiO (4,177 Å)

MgSe (5,462 Å)

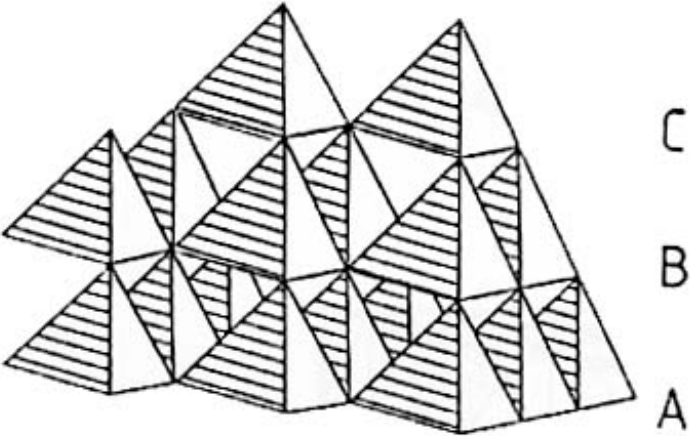
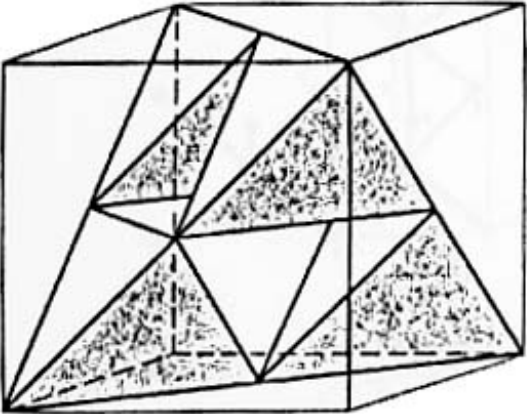
CaTe (6,356 Å)

KI (7,065 Å)

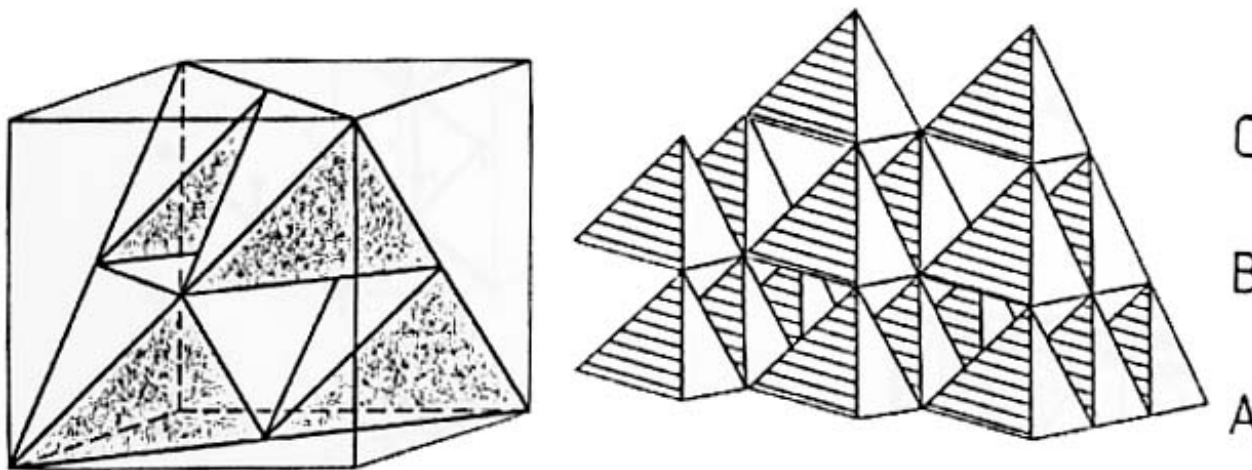
AgBr (5,774 Å)

2) ZnS (blende, F-43m)

2) ZnS (blende, F-43m)

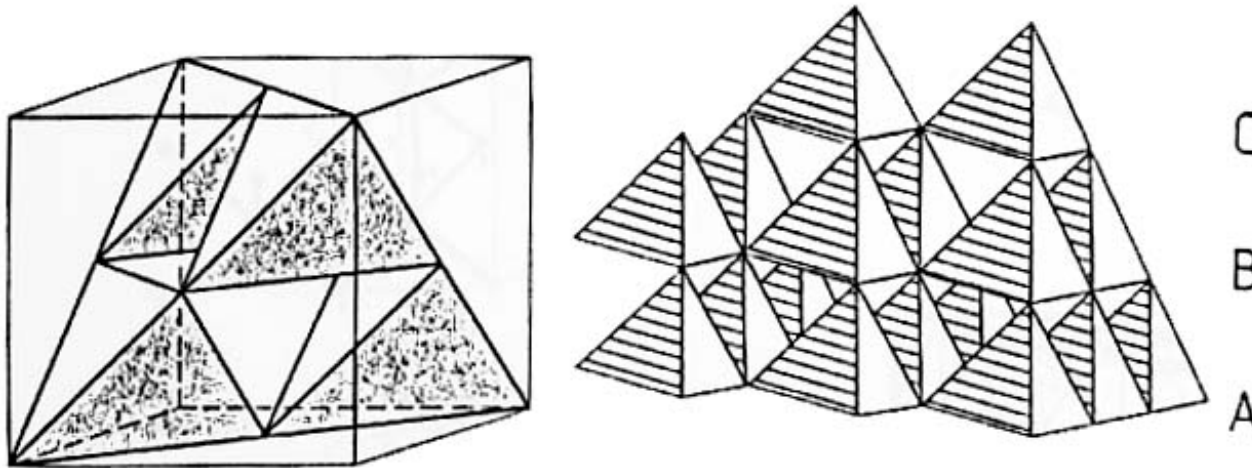


2) ZnS (blende, F-43m)



1/2 des sites tétra remplis

2) ZnS (blende, F-43m)



1/2 des sites tétra remplis

Rapport $r/R = 0,51$

Exemples de composés :

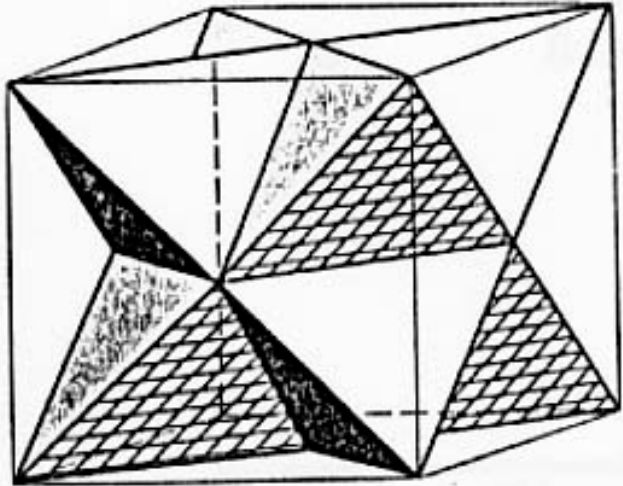
CuF (4,255 Å) ; MnSe (5,88 Å)

BeSe (5,07 Å) ; CdSe (6,077 Å)

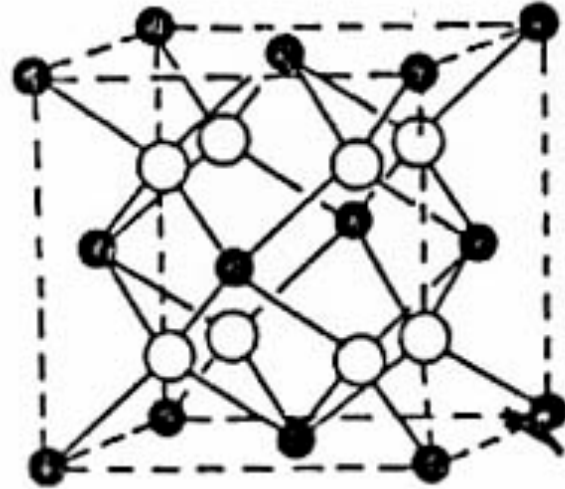
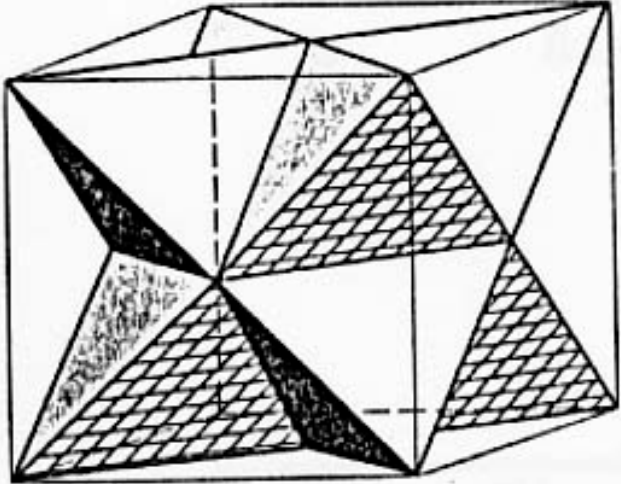
HgTe (6,453 Å) ; InAs (6,058 Å)

3) Na_2O (antifluorine) ou CaF_2 (fluorine) : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

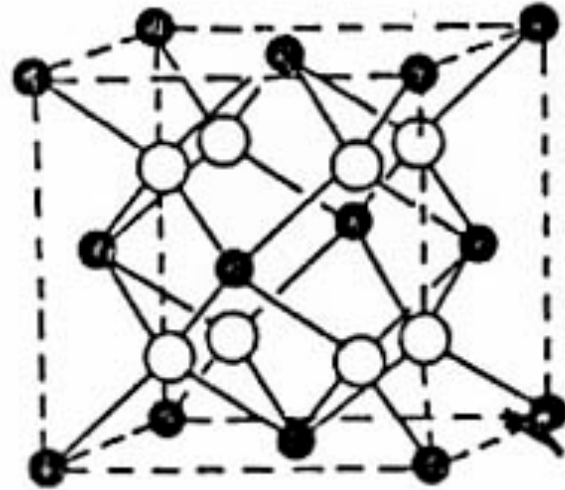
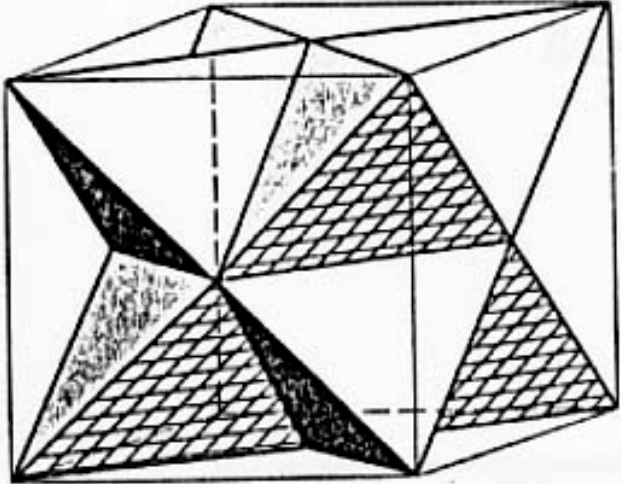
3) Na_2O (antifluorine) ou CaF_2 (fluorine) : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$



3) Na_2O (antifluorine) ou CaF_2 (fluorine) : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

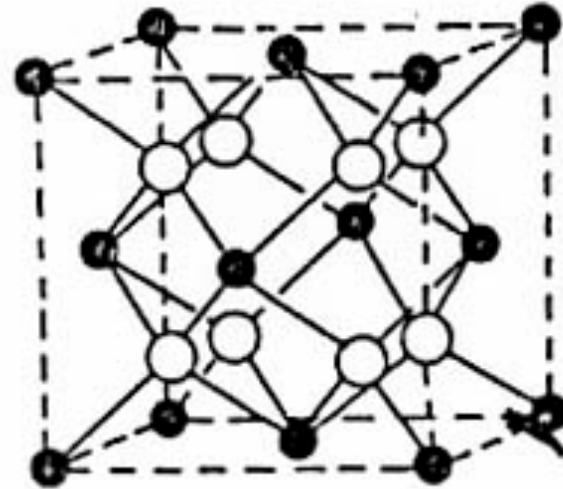
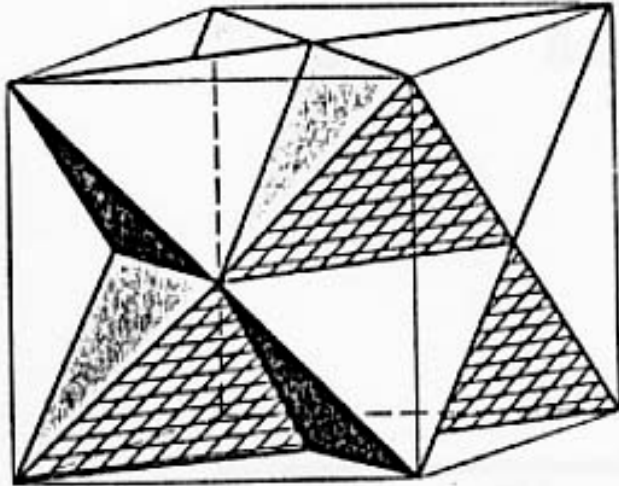


3) Na_2O (antifluorine) ou CaF_2 (fluorine) : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$



Tous les sites tétra remplis

3) Na_2O (antifluorine) ou CaF_2 (fluorine) : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$



Tous les sites tétra remplis

Exemples de composés :

Antifluorine Fluorine

Li_2O (4,6114 Å) ; CaF_2 (5,4626 Å)

Na_2O (5,550 Å) ; HgF_2 (5,5373 Å)

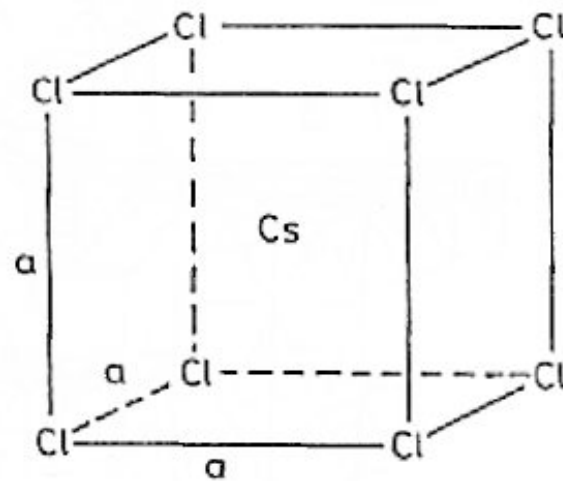
Rb_2S (7,650 Å) ; UO_2 (5,3720 Å)

➔ Exemple de structure dérivant directement de l'empilement cubique centrées

➔ Exemple de structure dérivant directement de l'empilement cubique centrées

CsCl : Pm3m

➔ Exemple de structure dérivant directement de l'empilement cubique centrées



Cl : 0, 0, 0

Cs : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

The primitive cubic unit cell of CsCl

CsCl : Pm3m

Some compounds with the CsCl structure

	$a(\text{\AA})$		$a(\text{\AA})$
CsCl	4.123	CuZn	2.945
CsBr	4.286	CuPd	2.988
CsI	4.5667	AuMg	3.259
CsCN	4.25	AuZn	3.19
NH ₄ Cl	3.8756	AgZn	3.156
NH ₄ Br	4.0594	LiAg	3.168
TlCl	3.8340	AlNi	2.881
TlBr	3.97	LiHg	3.287
TlI	4.198	MgSr	3.900

➡ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

ZnS (würtzite) et NiAs
(Nickeline)

➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

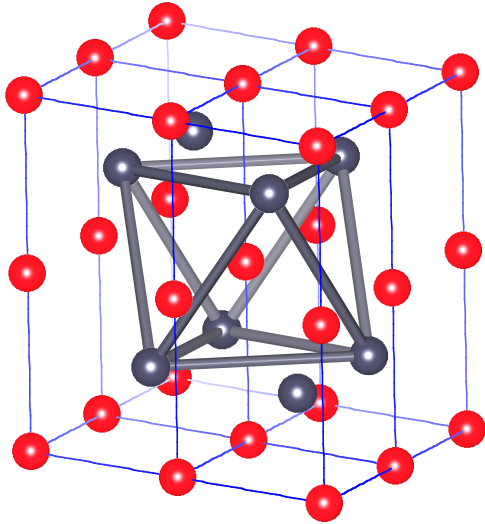
ZnS (würtzite) et NiAs
(Nickeline)

1) NiAs ($P6_3/mmc$)

➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

ZnS (würtzite) et NiAs
(Nickeline)

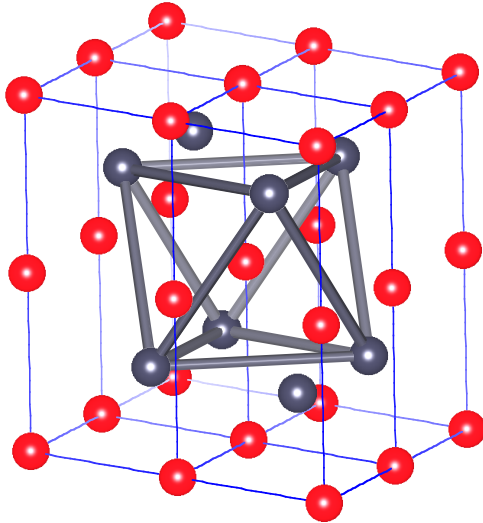
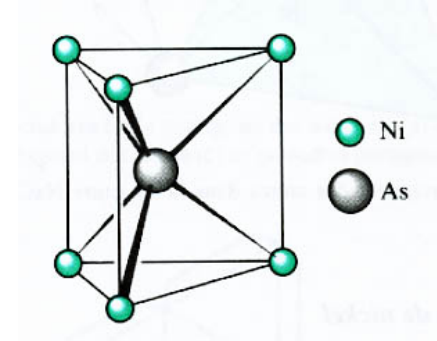
1) NiAs ($P6_3/mmc$)



➤ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

ZnS (würtzite) et NiAs (Nickeline)

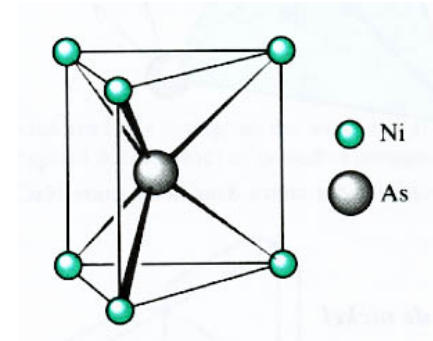
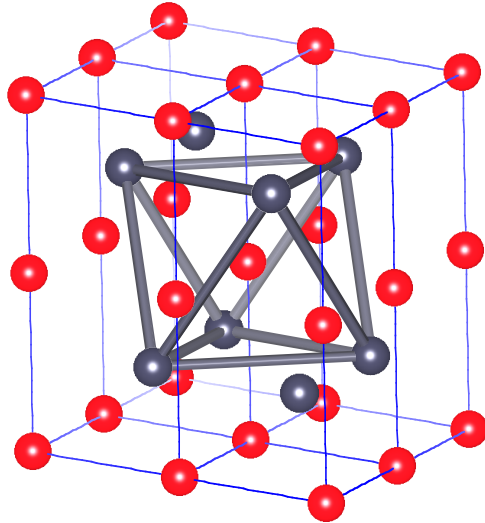
1) NiAs ($P6_3/mmc$)



➔ Exemples de structures dérivant directement de l'empilement hexagonal compact.

ZnS (würtzite) et NiAs (Nickeline)

1) NiAs (P6₃/mmc)



Rapport $r/R = ?$

Exemples de composés :

FeS ($a=3,438 \text{ \AA}$; $b=5,88 \text{ \AA}$)

CrSe ($a=3,684 \text{ \AA}$; $b=6,019 \text{ \AA}$)

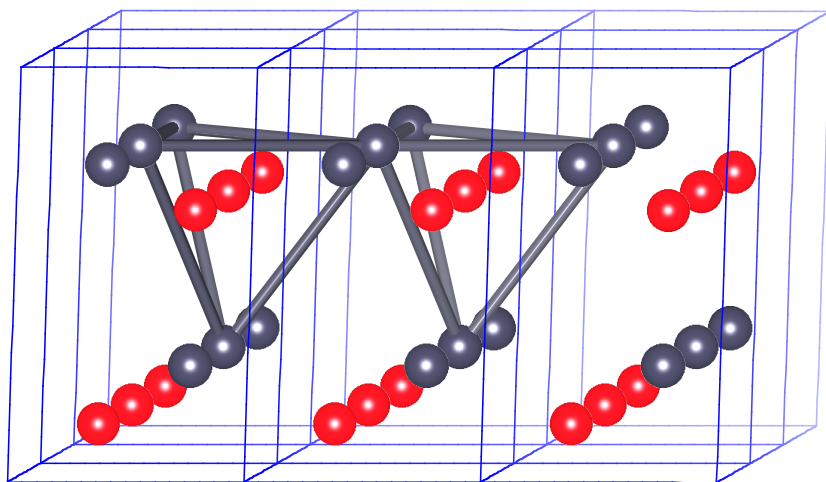
NiAs ($a=3,439 \text{ \AA}$; $b=5,348 \text{ \AA}$)

Rapport $c/a = ?$

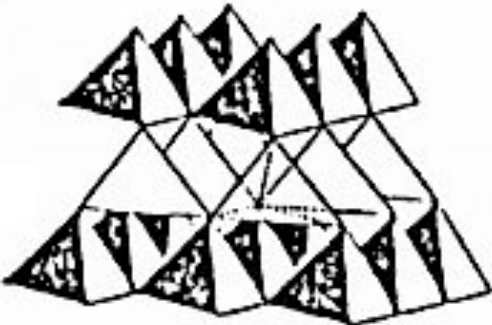


2) ZnS (P 6₃mc)

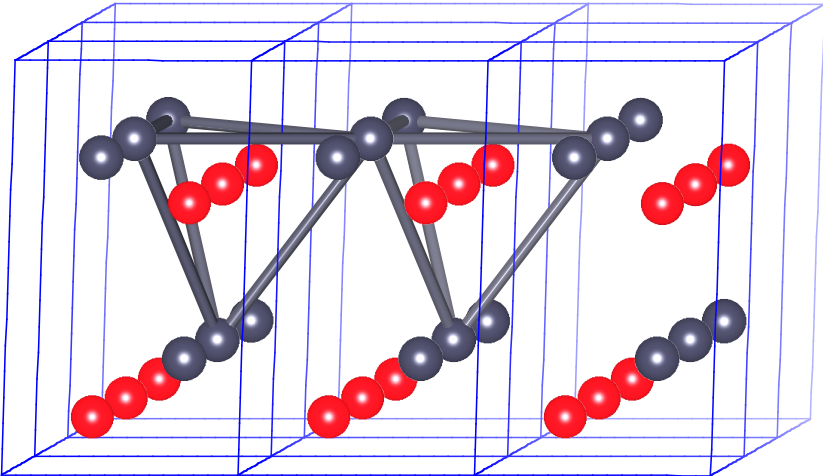
2) ZnS (P 6_3mc)



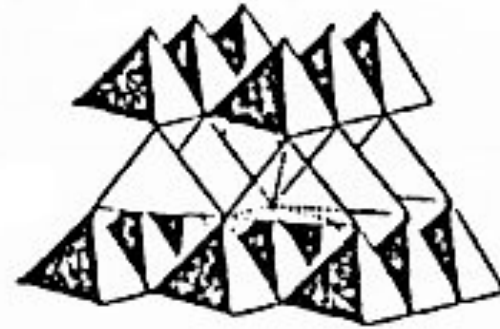
2) ZnS (P 6_3mc)



A
B
A



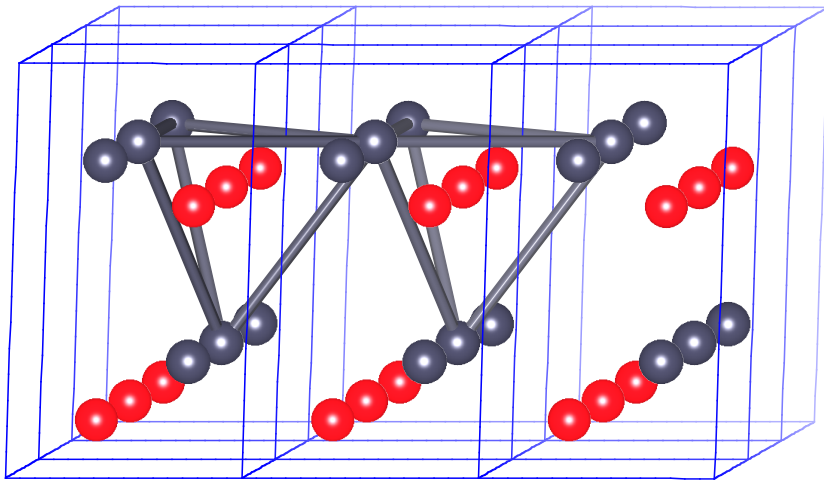
2) ZnS (P 6_3mc)



A

B

A



Rapport $r/R = ?$

Exemples de composés :

ZnO ($a=3,249 \text{ \AA}$; $b=5,207 \text{ \AA}$)

MnS ($a=3,976 \text{ \AA}$; $b=6,432 \text{ \AA}$)

SiC ($a=3,076 \text{ \AA}$; $b=5,048 \text{ \AA}$)

Rapport $c/a = ?$



➡ Quelques précisions sur la description des structures cristallines

☞ Quelques précisions sur la description des structures cristallines

i) Comment décrire une structure

- Donner la maille élémentaire, à savoir :

* les paramètres, le groupe spatial, la position des atomes dans cette maille et dans le bon groupe.

- Préciser ensuite :

* Les coordinations, l'enchaînement des polyèdres de coordination, les principales distances interatomiques.

☞ Quelques précisions sur la description des structures cristallines

i) Comment décrire une structure

- Donner la maille élémentaire, à savoir :

* les paramètres, le groupe spatial, la position des atomes dans cette maille et dans le bon groupe.

- Préciser ensuite :

* Les coordinations, l'enchaînement des polyèdres de coordination, les principales distances interatomiques.

ii) Dimensionnalité d'un matériau

- Quelles sont les interactions fortes dans la structure : notion de charpente atomique ou moléculaire.

☞ On compare les distances interatomiques aux rayons des atomes, et on en déduit (si possible) la nature de la liaison (métallique, ionique, covalente, hydrogène, etc...)

- La charpente peut-être mono-, bi- ou tridimensionnelle

* intérêt industriel pour les matériaux de 'basse dimensionnalité'

☞ Exemples de composés bidimensionnels :

1) Le graphite (voir plus haut)

2) MoS_2 : matériau bidimensionnel typique (dérive de HC)

- Possibilité d'insertion de cations (Na^+) entre les tranches MoS_2 , ce qui 'absorbe' l'énergie de répulsion entre A^{2-}

- Structure stable avec des anions mous (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-})

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

Composés	a	c
MoS_2	3,16	12,29
MoSe_2	3,29	12,93
MoTe_2	3,52	13,97
WS_2	3,14	12,25
WSe_2	3,29	12,97

➡ Exemple de composé monodimensionnel :

Se : forme des hélices : Se-Se dans l'hélice $\approx 2,8 \text{ \AA}$

Se-Se entre hélices $\approx 4 \text{ \AA}$

➡ Exemples de composés bidimensionnels :

1) Le graphite (voir plus haut)

2) MoS_2 : matériau bidimensionnel typique (dérive de HC)

- Possibilité d'insertion de cations (Na^+) entre les tranches MoS_2 , ce qui 'absorbe' l'énergie de répulsion entre A^{2-}

- Structure stable avec des anions mous (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-})

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en \AA) :

Composés	a	c
MoS_2	3,16	12,29
MoSe_2	3,29	12,93
MoTe_2	3,52	13,97
WS_2	3,14	12,25
WSe_2	3,29	12,97

➔ Description de la structure MoS₂

Groupe d'espace : P6₃/m m c

Mo en 1/3, 2/3, 1/4 (position 2c) et S en 1/3, 2/3, z (position 4f), z = 0.63

Z = 2 , c/a = 3,89 (ce n'est pas un empilement compact)

MoS₂ peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S²⁻, les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S²⁻ que l'on trouve entre les plans de même espèce (A ou B).

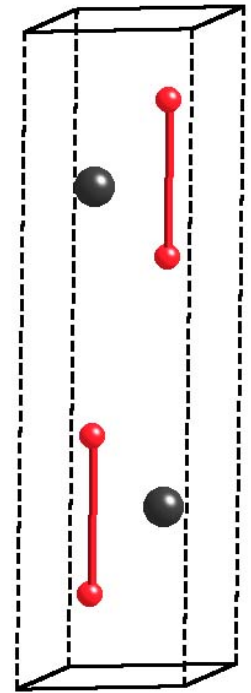
➔ Description de la structure MoS₂

Groupe d'espace : P6₃/m m c

Mo en 1/3, 2/3, 1/4 (position 2c) et S en 1/3, 2/3, z (position 4f), z = 0.63

Z = 2 , c/a = 3,89 (ce n'est pas un empilement compact)

MoS₂ peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S²⁻, les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S²⁻ que l'on trouve entre les plans de même espèce (A ou B).



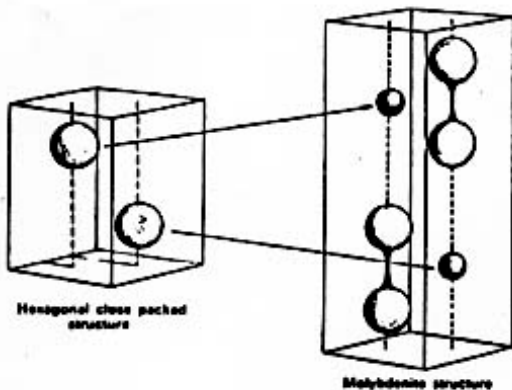
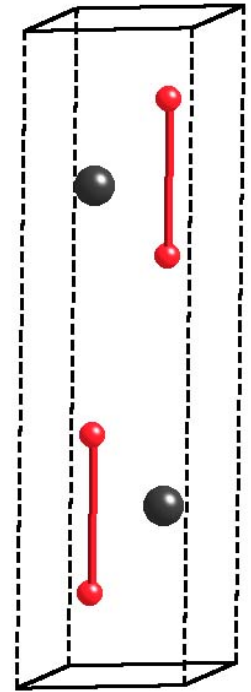
➔ Description de la structure MoS₂

Groupe d'espace : P6₃/m m c

Mo en 1/3, 2/3, 1/4 (position 2c) et S en 1/3, 2/3, z (position 4f), z = 0.63

Z = 2 , c/a = 3,89 (ce n'est pas un empilement compact)

MoS₂ peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S²⁻, les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S²⁻ que l'on trouve entre les plans de même espèce (A ou B).



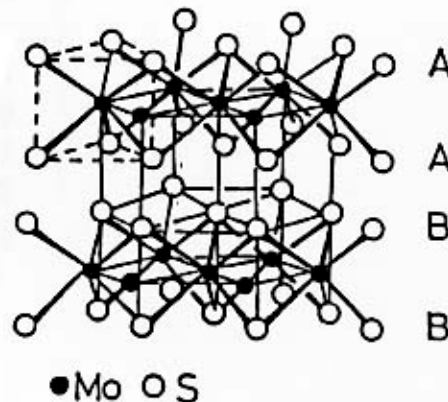
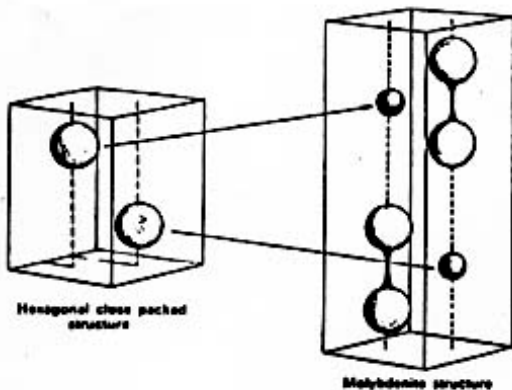
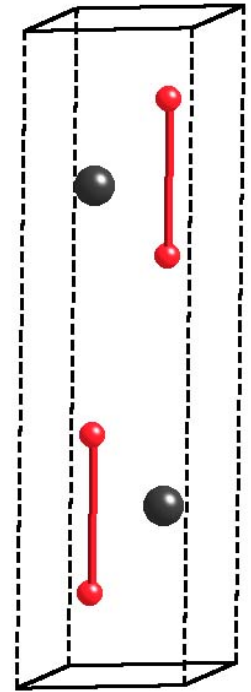
➔ Description de la structure MoS_2

Groupe d'espace : $P6_3/m m c$

Mo en $1/3, 2/3, 1/4$ (position 2c) et S en $1/3, 2/3, z$ (position 4f), $z = 0.63$

$Z = 2$, $c/a = 3,89$ (ce n'est pas un empilement compact)

MoS_2 peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S^{2-} , les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S^{2-} que l'on trouve entre les plans de même espèce (A ou B).



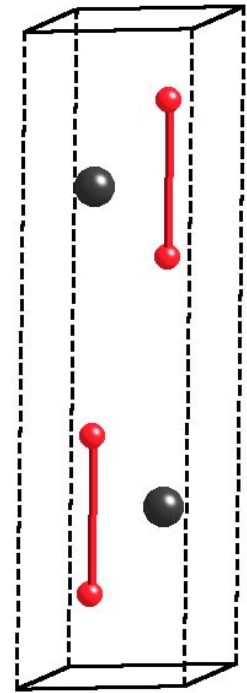
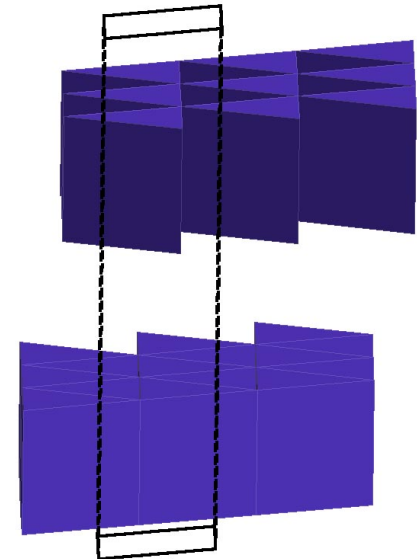
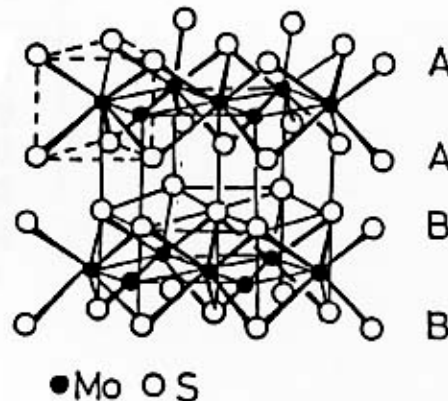
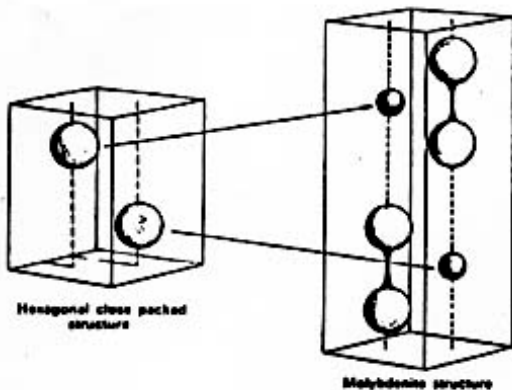
➔ Description de la structure MoS₂

Groupe d'espace : P6₃/m m c

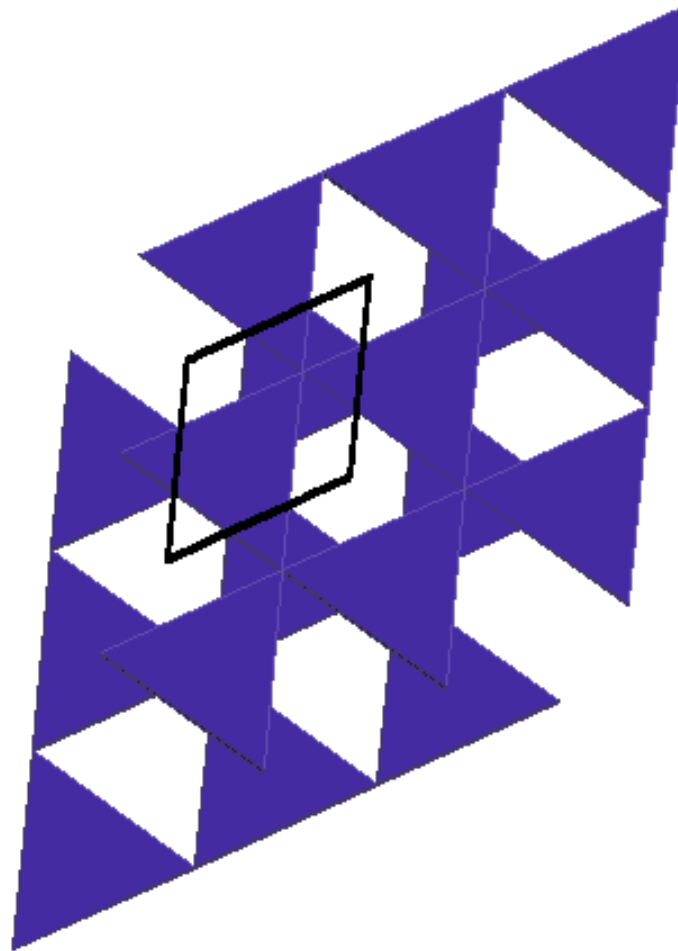
Mo en 1/3, 2/3, 1/4 (position 2c) et S en 1/3, 2/3, z (position 4f), z = 0.63

Z = 2 , c/a = 3,89 (ce n'est pas un empilement compact)

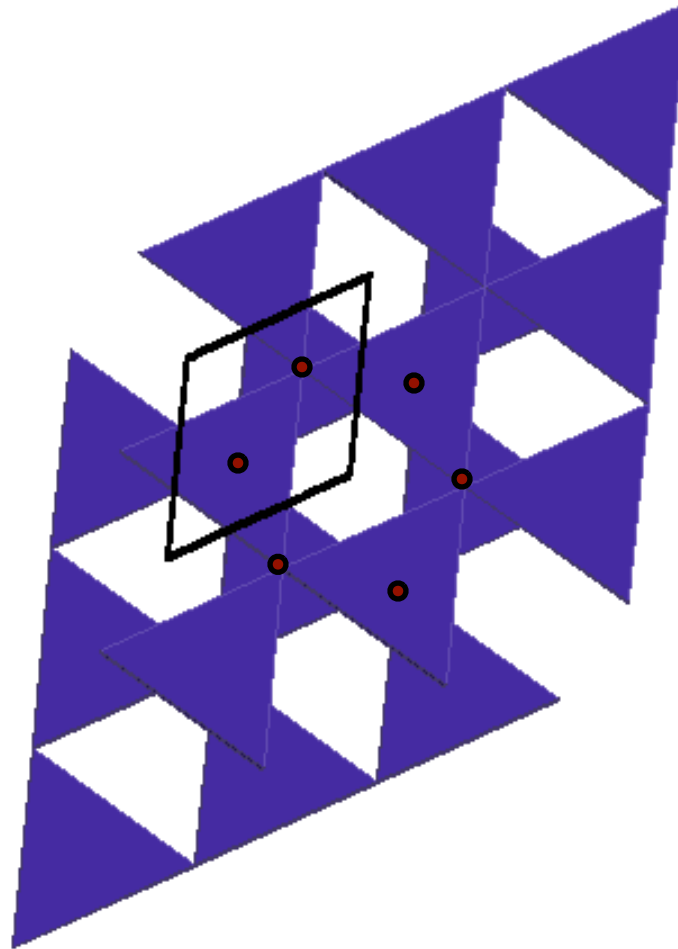
MoS₂ peut être décrit comme un empilement A-A-B-B de S²⁻, les atomes de Mo remplissant les sites prismatiques de S²⁻ que l'on trouve entre les plans même espèce (A ou B).



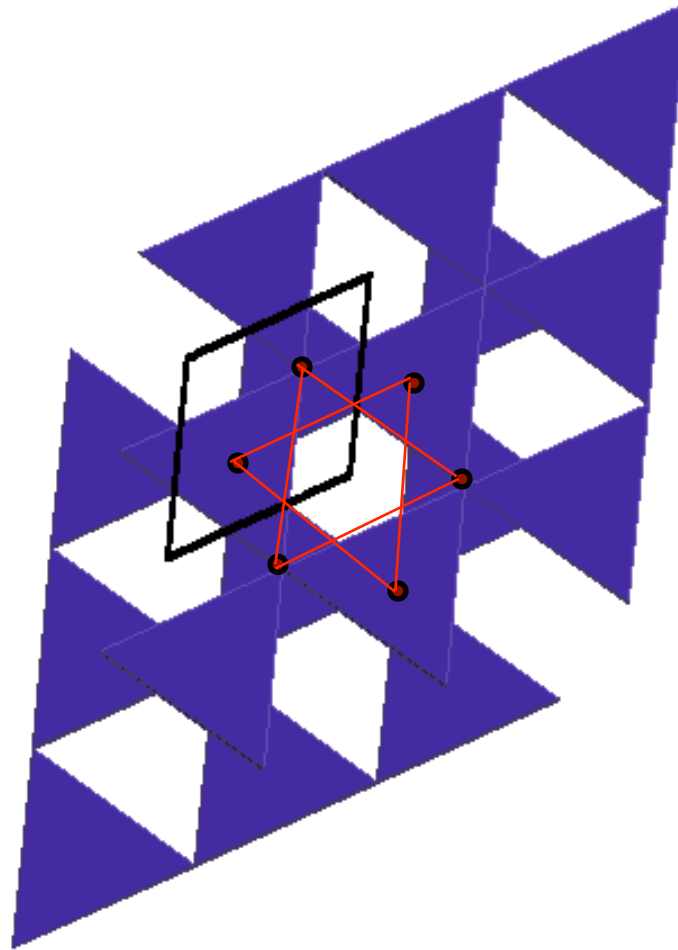
MoS₂ : la lacune de Van Der Waals est un site octaédrique



MoS₂ : la lacune de Van Der Waals est un site octaédrique



MoS₂ : la lacune de Van Der Waals est un site octaédrique



➡ Autres structures binaires courantes

TiO_2 - SiO_2 - Cu_2O - WC - Ni_2In - ReO_3 - AlB_2 - Nb_3Sn (β -tungstène)

➡ Autres structures binaires courantes

TiO₂ - SiO₂ - Cu₂O - WC - Ni₂In - ReO₃ - AlB₂ - Nb₃Sn (β-tungstène)

A) TiO₂

Souvent décrit comme une déformation d'un empilement HC d'O²⁻ dans lequel on ne remplit que la moitié des sites octaédriques, de manière tridimensionnelle.

Groupe d'espace : P4₂/m n m (quadratique)

Ti en 0,0,0 et O en x,x,0 (x vaut 0,305 dans le cas de TiO₂)

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

Composés	a	c	x
TiO ₂	4,59	2,96	0,305
SnO ₂	4,73	3,19	0,307
CoF ₂	4,69	3,18	0,306
MnF ₂	4,87	3,31	0,305

Autres structures binaires courantes

TiO₂ - SiO₂ - Cu₂O - WC - Ni₂In - ReO₃ - AlB₂ - Nb₃Sn (β-tungstène)

A) TiO₂

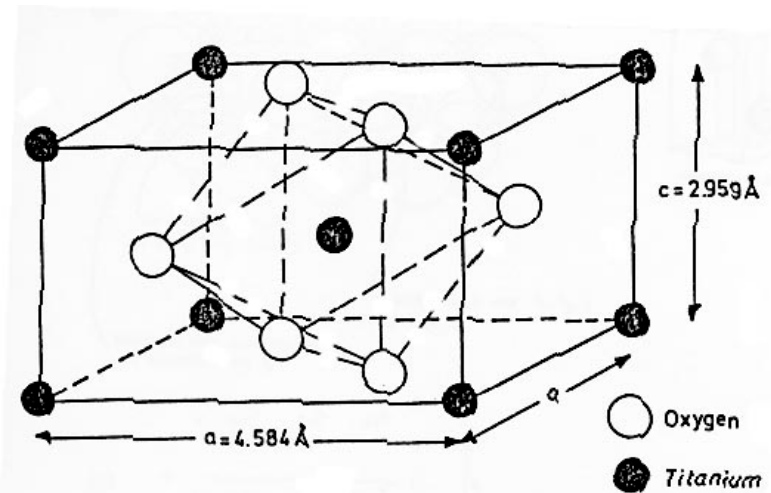
Souvent décrit comme une déformation d'un empilement HC d'O²⁻ dans lequel on ne remplit que la moitié des sites octaédriques, de manière tridimensionnelle.

Groupe d'espace : P4₂/m n m (quadratique)

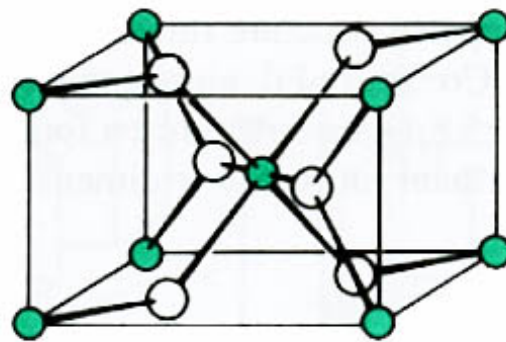
Ti en 0,0,0 et O en x,x,0 (x vaut 0,305 dans le cas de TiO₂)

Exemple de composés (les paramètres sont donnés en Å) :

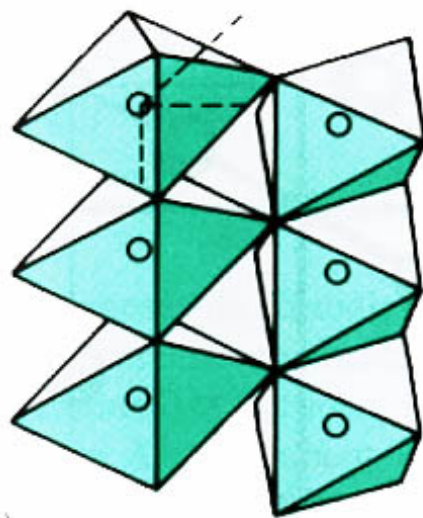
Composés	a	c	x
TiO ₂	4,59	2,96	0,305
SnO ₂	4,73	3,19	0,307
CoF ₂	4,69	3,18	0,306
MnF ₂	4,87	3,31	0,305



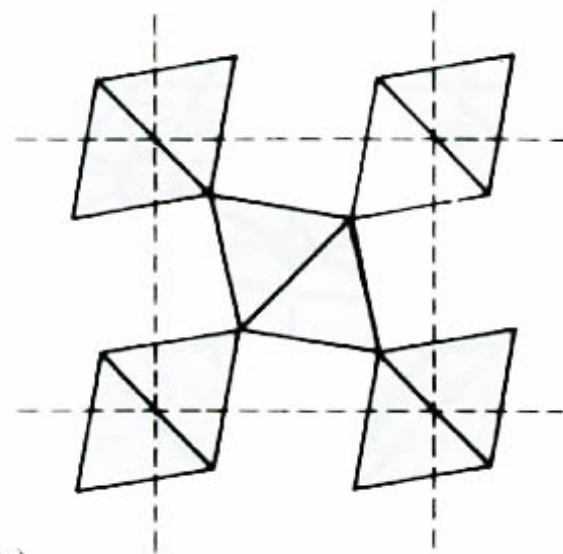
👉 TiO_2



(a) ○ O ● Ti



(b)



(c)

B) SiO_2

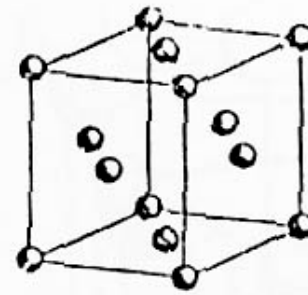
Décrit comme un empilement CFC de Si, dans lequel on insère 4 petits tétraèdres SiO_4 dans 4 sites tétra de l'empilement CFC

Groupe d'espace :
F m 3 m (cubique)

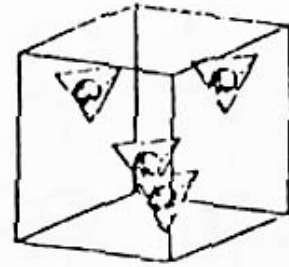
B) SiO_2

Décrit comme un empilement CFC de Si, dans lequel on insère 4 petits tétraèdres SiO_4 dans 4 sites tétra de l'empilement CFC

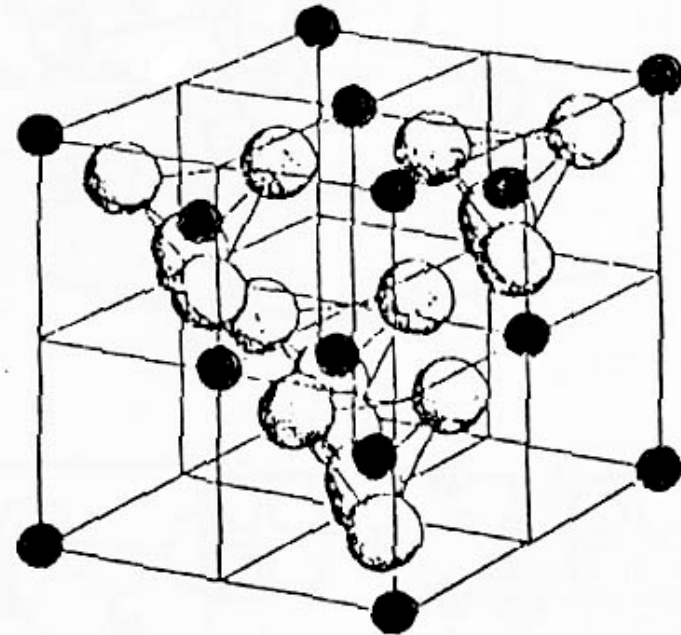
Groupe d'espace :
F m 3 m (cubique)



Face centered cubic arrangement of Si



SiO_4 tetrahedra at octant centers



Cristobalite structure (high form)

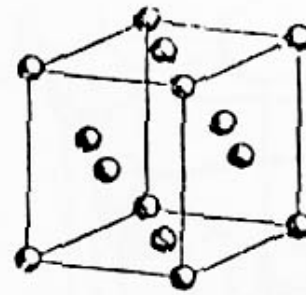
B) SiO_2

Décrit comme un empilement CFC de Si, dans lequel on insère 4 petits tétraèdres SiO_4 dans 4 sites tétra de l'empilement CFC

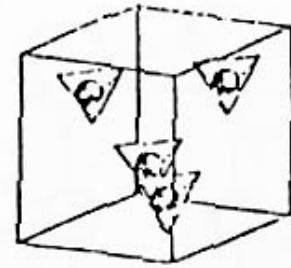
Groupe d'espace :

F m 3 m (cubique)

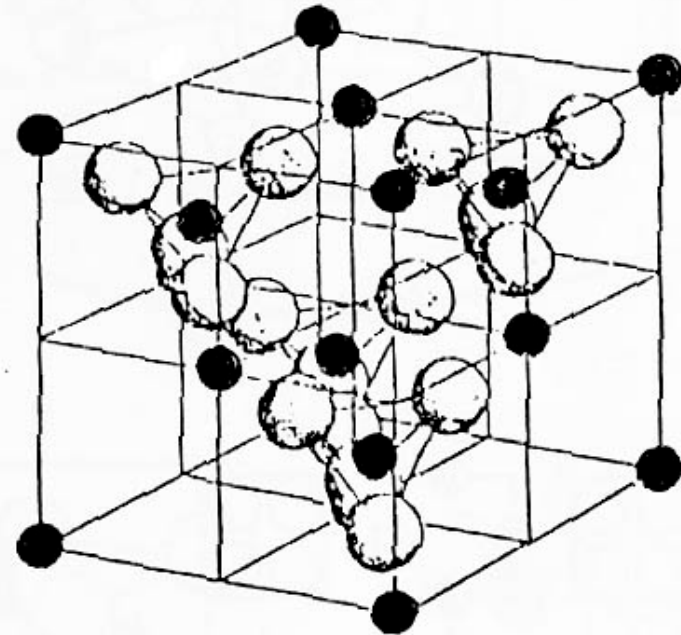
NB : Lorsqu'on parcourt les structures CaF_2 , TiO_2 puis SiO_2 , la coordinence du cation (respectivement 8-6-4) diminue avec l'ionicté de la liaison chimique.



Face centered cubic arrangement of Si



SiO_4 tetrahedra at octant centers



Cristobalite structure (high form)

C) Cu_2O

Décrit comme dérivant d'une structure cubique simple de O^{2-} , dans lequel on insère 1 petit tétraèdre Cu_4O .

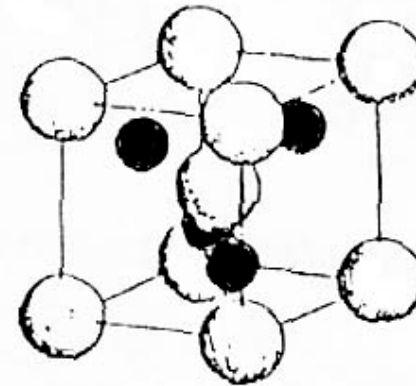
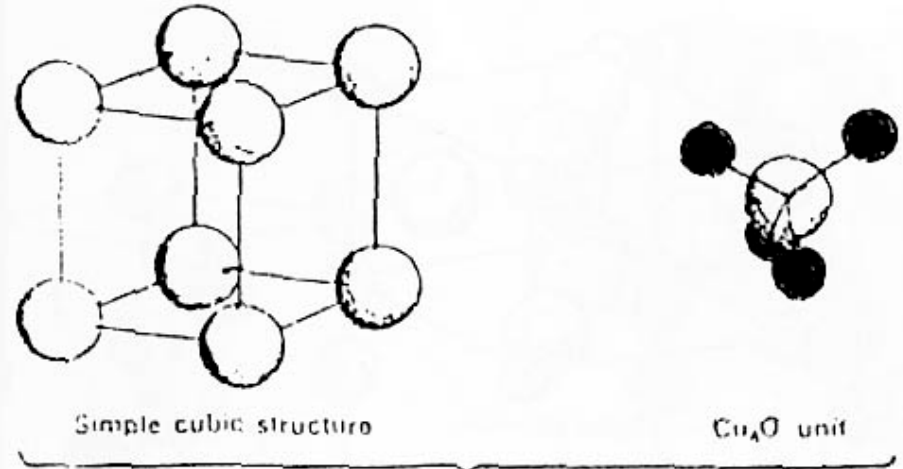
Groupe d'espace :

P n 3 m (cubique)

C) Cu_2O

Décrit comme dérivant d'une structure cubique simple de O^{2-} , dans lequel on insère 1 petit tétraèdre Cu_4O .

Groupe d'espace :
P n 3 m (cubique)



Cuprite structure

Cu_2O cuprite : C3 ; Pn3m ; Cubique

D) WC

Dans sa description, dérive directement de l'empilement HC.

Groupe d'espace :

P -6 m 2 (hexagonal) ; W en 0,0,0 et C en 2/3,1/3,1/2

$a = 2,90 \text{ \AA}$; $c = 2,83 \text{ \AA}$ (matériaux très dur)

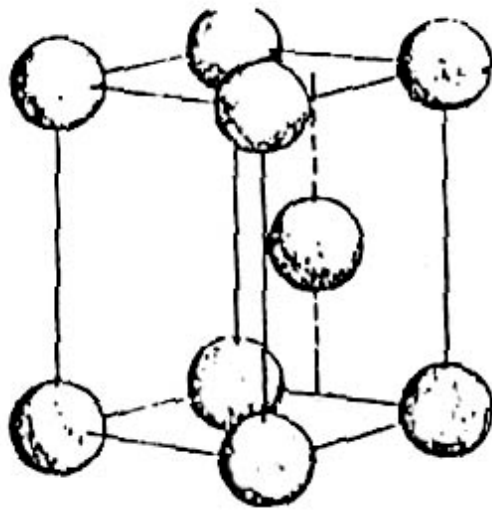
D) WC

Dans sa description, dérive directement de l'empilement HC.

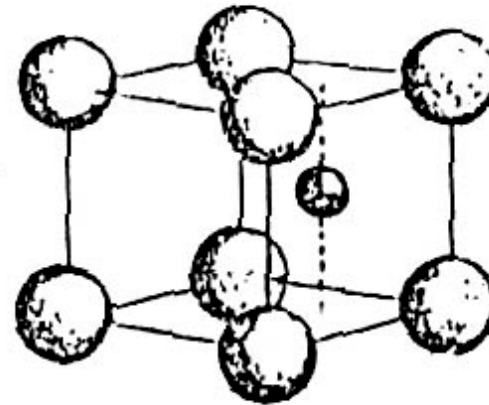
Groupe d'espace :

P -6 m 2 (hexagonal) ; W en 0,0,0 et C en $2/3, 1/3, 1/2$

$a = 2,90 \text{ \AA}$; $c = 2,83 \text{ \AA}$ (matériaux très dur)



Hexagonal close packed structure



WC structure

E) Ni₂In

Dérive directement d'un empilement HC (As) dans lequel on remplit tous les sites octa. Un site supplémentaire est occupé par Ni ($1/3, 2/3, 1/4$).

Groupe d'espace : P_{6₃}/m m c (hexagonal)

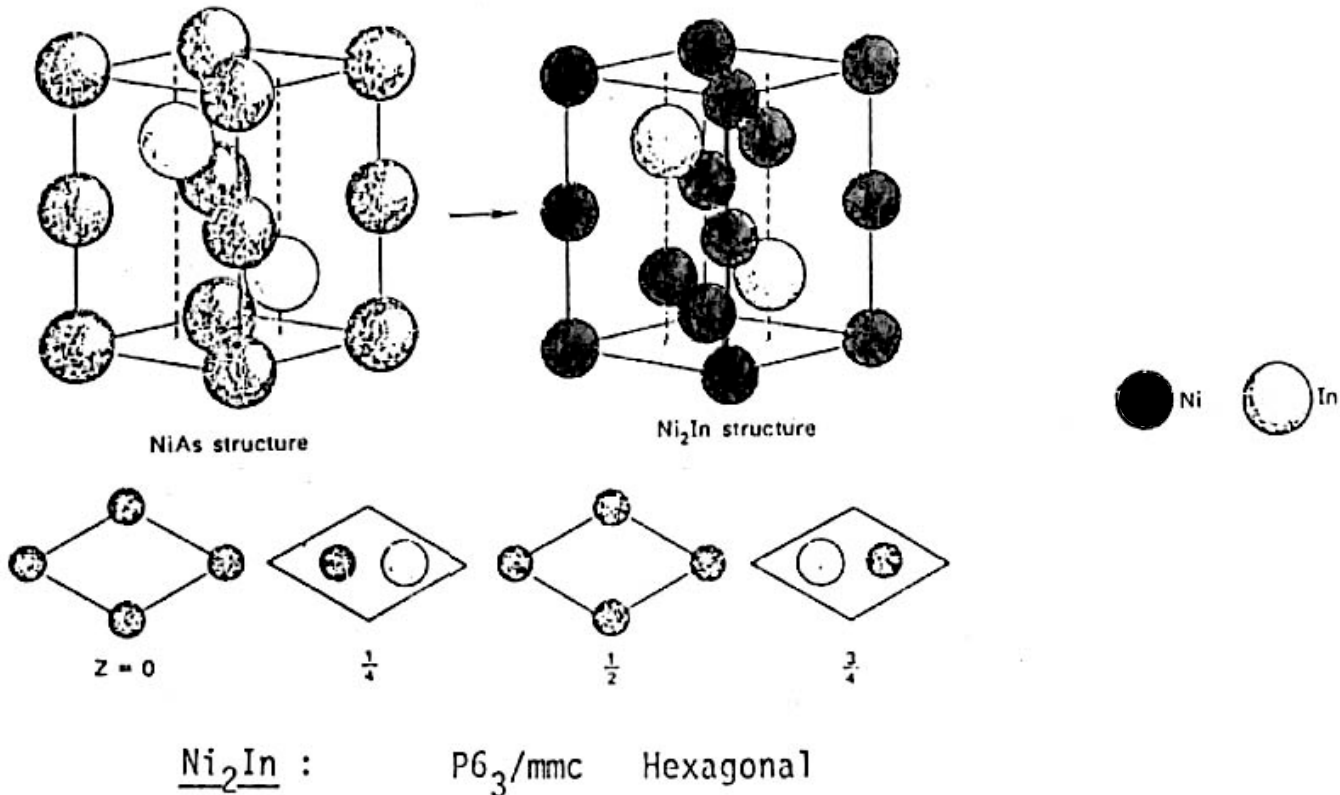
As en $2/3, 1/3, 1/4$ et Ni en site octa (0,0,0) et $1/3, 2/3, 1/4$

E) Ni₂In

Dérive directement d'un empilement HC (As) dans lequel on remplit tous les sites octa. Un site supplémentaire est occupé par Ni (1/3, 2/3, 1/4).

Groupe d'espace : P₆₃/m m c (hexagonal)

As en 2/3, 1/3, 1/4 et Ni en site octa (0,0,0) et 1/3, 2/3, 1/4

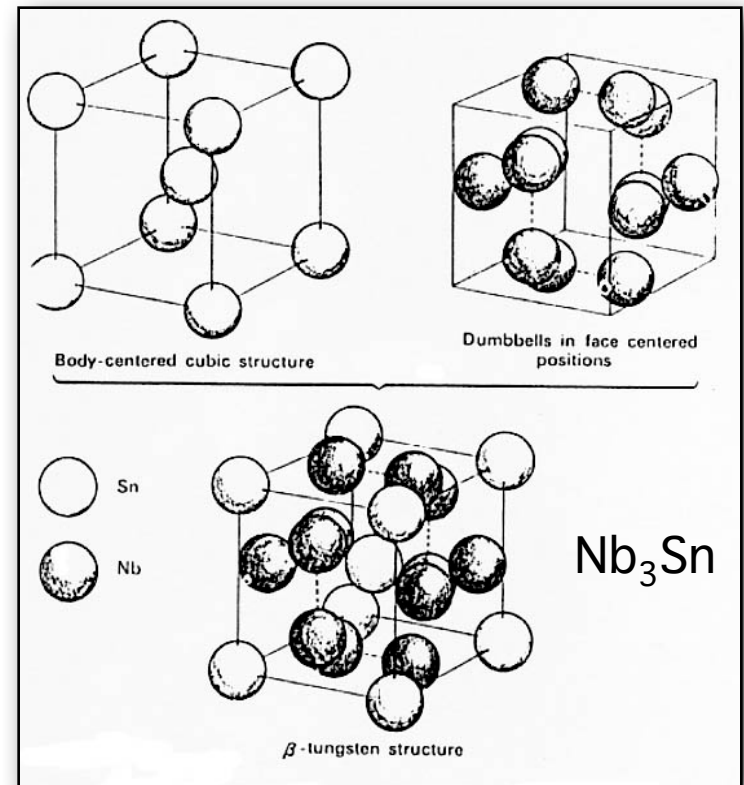


F) AlB_2 (hexagonal) et Nb_3Sn (cubique)

Structures souvent rencontrées dans le domaine des composés intermétalliques.

AlB_2 est un bloc que l'on retrouve souvent dans les descriptions structurales des cristallographes.

Nb_3Sn , ou structure β -tungstène (A15) des métallurgistes, est supra vers 18 K (bobines supraconductrices pour aimants).

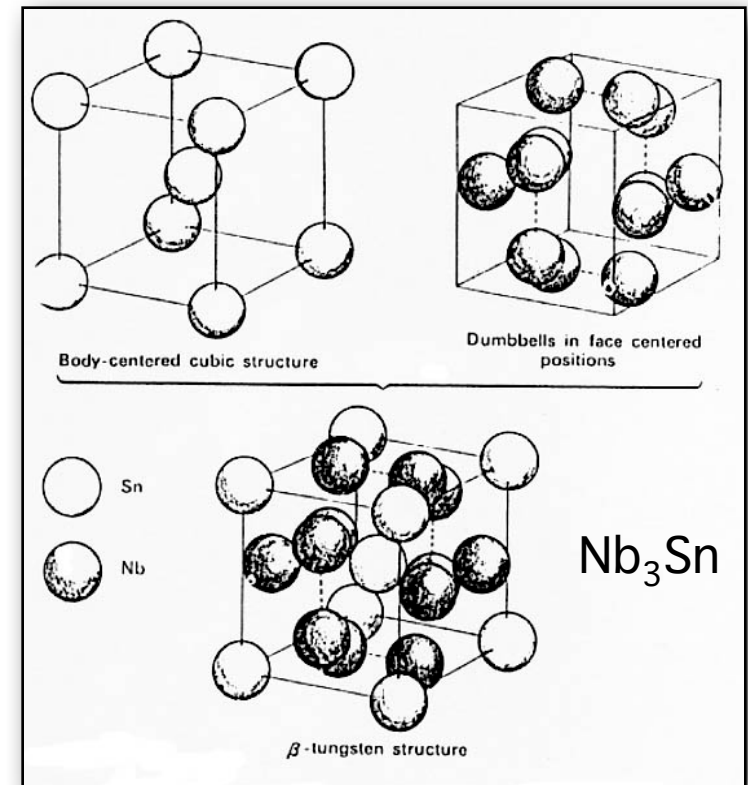
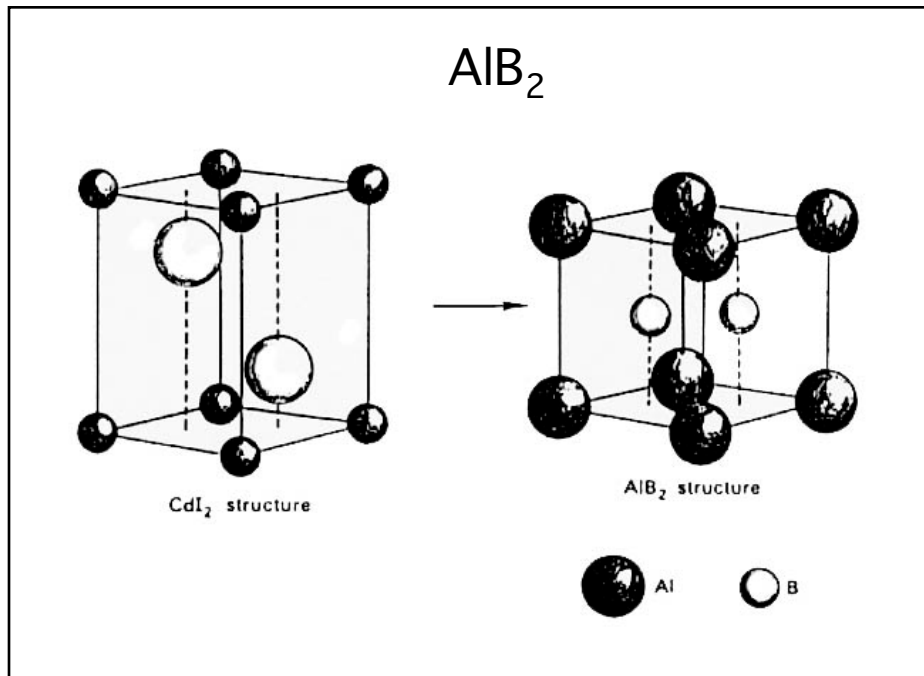


F) $Al B_2$ (hexagonal) et Nb_3Sn (cubique)

Structures souvent rencontrées dans le domaine des composés intermétalliques.

AlB_2 est un bloc que l'on retrouve souvent dans les descriptions structurales des cristallogues.

Nb_3Sn , ou structure β -tungstène (A15) des métallurgistes, est supra vers 18 K (bobines supraconductrices pour aimants).



G) ReO_3

Structure cubique (Re en cubique simple), les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de rhénium se retrouve ainsi en site octa régulier d' O^{2-} .

Peut aussi être décrit comme un CFC d' O^{2-} , lacunaire à 25% en O^{2-} , et on ne remplit que 1/4 des sites octa avec l'atome Re.

Groupe d'espace : Pm 3 m (cubique)

Re en 0,0,0 et O en 0,0,1/2

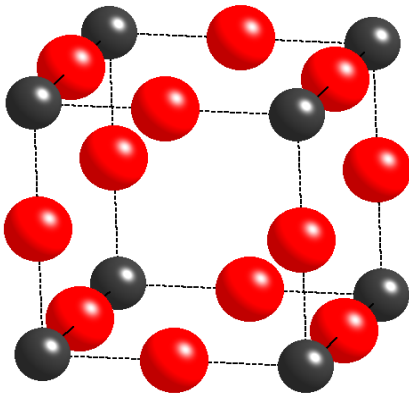
G) ReO_3

Structure cubique (Re en cubique simple), les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de rhénium se retrouve ainsi en site octa régulier d' O^{2-} .

Peut aussi être décrit comme un CFC d' O^{2-} , lacunaire à 25% en O^{2-} , et on ne remplit que 1/4 des sites octa avec l'atome Re.

Groupe d'espace : Pm 3 m (cubique)

Re en 0,0,0 et O en 0,0,1/2



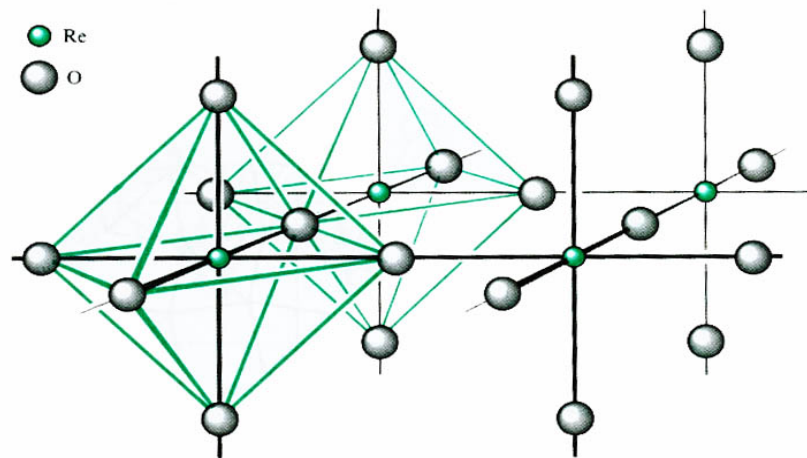
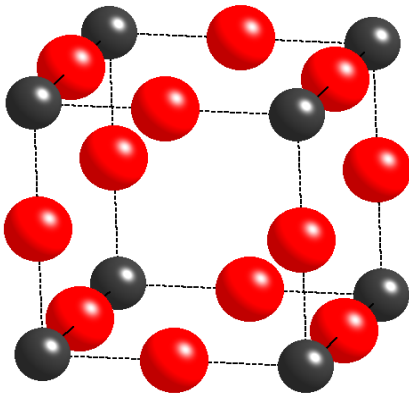
G) ReO_3

Structure cubique (Re en cubique simple), les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de rhénium se retrouve ainsi en site octa régulier d' O^{2-} .

Peut aussi être décrit comme un CFC d' O^{2-} , lacunaire à 25% en O^{2-} , et on ne remplit que 1/4 des sites octa avec l'atome Re.

Groupe d'espace : Pm 3 m (cubique)

Re en 0,0,0 et O en 0,0,1/2



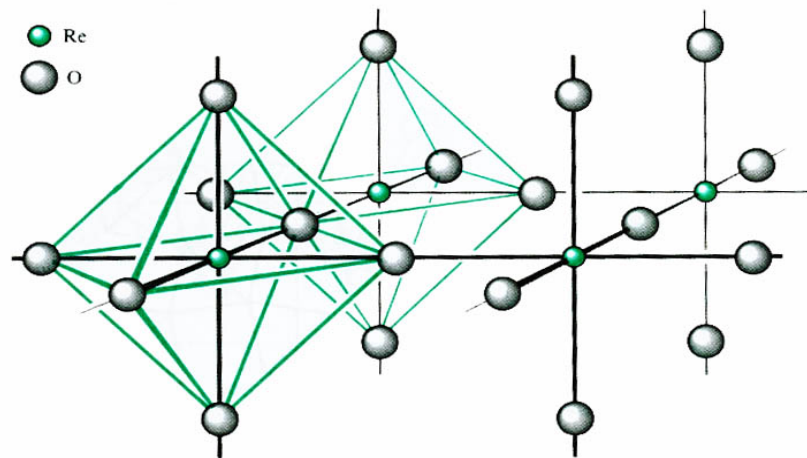
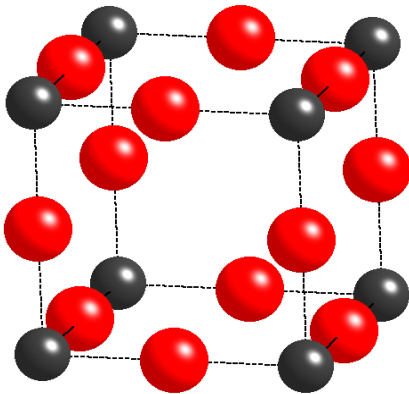
G) ReO_3

Structure cubique (Re en cubique simple), les atomes d'oxygène occupent le milieu de toutes les arêtes. L'atome de rhénium se retrouve ainsi en site octa régulier d' O^{2-} .

Peut aussi être décrit comme un CFC d' O^{2-} , lacunaire à 25% en O^{2-} , et on ne remplit que 1/4 des sites octa avec l'atome Re.

Groupe d'espace : Pm 3 m (cubique)

Re en 0,0,0 et O en 0,0,1/2



☞ existence d'un site vide au milieu du cube --> XReO_3 ?

☞ Quelques structures ternaires d'oxydes et de composés intermétalliques

CaTiO_3 - MgAl_2O_4 (le spinelle) - ThCr_2Si_2 et CeFeSi

☞ Quelques structures ternaires d'oxydes et de composés intermétalliques

CaTiO_3 - MgAl_2O_4 (le spinelle) - ThCr_2Si_2 et CeFeSi

A) CaTiO_3

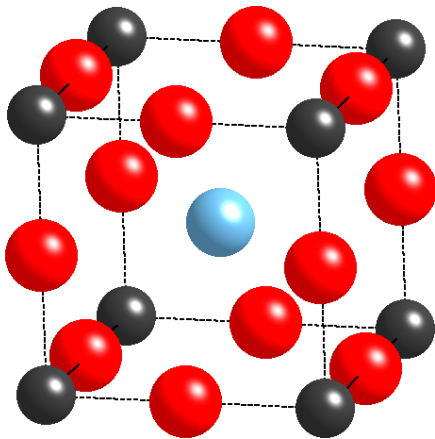
Dérive directement de la structure ReO_3 . Il faut que le cation central soit suffisamment gros (Ca^{2+} par exemple).

➡ Quelques structures ternaires d'oxydes et de composés intermétalliques

CaTiO_3 - MgAl_2O_4 (le spinelle) - ThCr_2Si_2 et CeFeSi

A) CaTiO_3

Dérive directement de la structure ReO_3 . Il faut que le cation central soit suffisamment gros (Ca^{2+} par exemple).



➡ Quelques structures ternaires d'oxydes et de composés intermétalliques

CaTiO_3 - MgAl_2O_4 (le spinelle) - ThCr_2Si_2 et CeFeSi

A) CaTiO_3

Dérive directement de la structure ReO_3 . Il faut que le cation central soit suffisamment gros (Ca^{2+} par exemple).

